

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ni, Pd N-HETEROSİKLİK
KARBEN KOMPLEKSLERİ VE ÖZELLİKLERİ

Dilek KILINÇ

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA
2016

Tezin Başlığı: Ni, Pd *N*-Heterosiklik Karben Kompleksleri ve Özellikleri

Tezi Hazırlayan: **Dilek KILINÇ**

Sınav Tarihi: 27.07.2016

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Ana Bilim Dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jüri Üyeleri

Tez Danışmanı: **Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ**
İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR
İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Bülent ALICI
İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Nermin BİRİCİK
Dicle Üniversitesi

Doç. Dr. Murat YİĞİT
Adıyaman Üniversitesi

Prof. Dr. Alaattin ESEN
Enstitü Müdürü

AILEM'e...

ONUR SÖZÜ

Doktora tezi olarak sunduğum “Ni, Pd *N*-Heterosiklik Karben Kompleksleri ve Özellikleri” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Dilek KILINÇ

ÖZET

Doktora Tezi

Ni, Pd N-HETEROSİKLIK KARBEN KOMPLEKSLERİ VE ÖZELLİKLERİ

Dilek KILINÇ

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

xxiv + sayfa 152 sayfa

2016

Danışman: Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ

N-Heterosiklik Karbenler 40 yılı aşkın bir süredir araştırılmalarınınna rağmen, ancak son yıllarda gelişim gösterebilmiştir. NHC lerin dikkat çeken en önemli özellikleri kararlı olmaları, ekonomik olmaları ve çeşitli ligandların homojen katalitik reaksiyonlarda geniş bir uygulama alanı olmasıdır. İlk kararlı NHC lerin varlığı Wanzlick ve arkadaşları tarafından 1960 ların başında bulunmuş, daha sonra Wanzlick ve Öfele 1970 lerde bu çalışmadan bağımsız olarak geçiş metal komplekslerine koordine olmuş NHC ligandlarını geliştirmişlerdir.

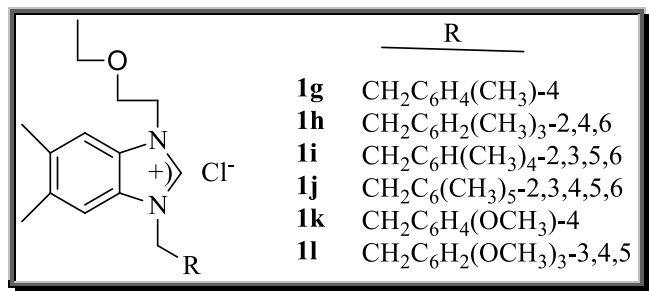
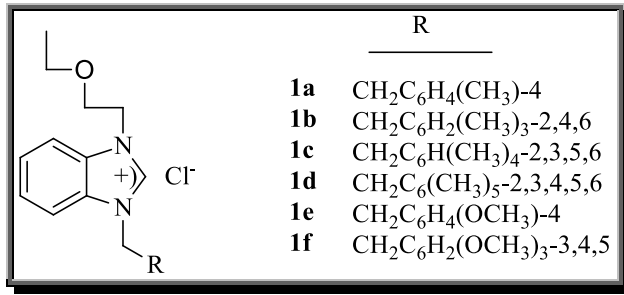
Ni-NHC kompleksleri Pd, Ru, Rh gibi diğer metal NHC komplekslerine nazaran daha az çalışılmış olmalarının yanında, ekonomik olmaları, nispeten daha kolay bulunabilmeleri ve çevre dostu olmaları sebebiyle son 10 yılda hızla gelişen bir araştırma konusu olmuşlardır. Bu konuda çok çeşitli yapısal dizayna sahip yeni kompleksler çalışılmıştır. Ni etkisinin' 1950 lerin ortasında Ziegler ve Holzkamp tarafından keşfedilmesiyle bu konudaki araştırmalarda ve Ni komplekslerinin katalizinde patlama yaşanmasına vesile olmuştur. En eski çalışma Wilke ve arkadaşları tarafından Ni(0) kompleksleri özellikle de $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ ve $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]$ gibi

alkenlerle ilgili olan kompleksleri ve bunların fosfin türevleri üzerine uygulanarak yapılmıştır.

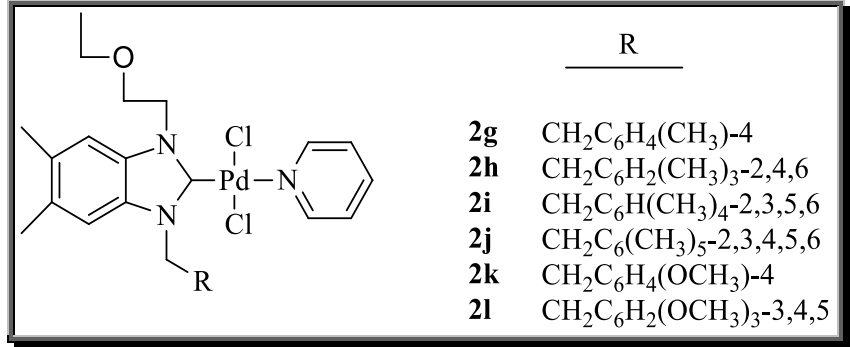
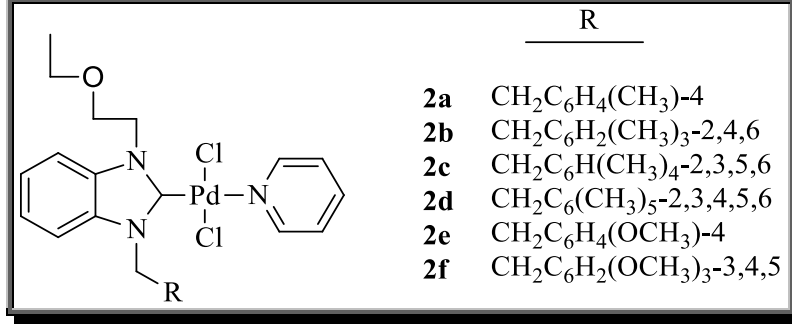
Bu çalışmada öncelikle fonksiyonel özelliğe sahip *N*-heterosiklik karben öncülleri sentezlenerek, palladyum ve nikel bileşikleriyle etkileştirilip NHC komplekslerini hazırlandı ve elde edilen komplekslerin C-C, C-heteroatom bağ oluşumu tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelendi. Tez kapsamında sentezlenen karben öncülleri (LHX) ve komplekslerinin karakterizasyonları ¹H NMR, ¹³C NMR, elementel analiz teknikleri ile yapıldı.

Elde edilen sonuçlar beş başlık altında toplandı.

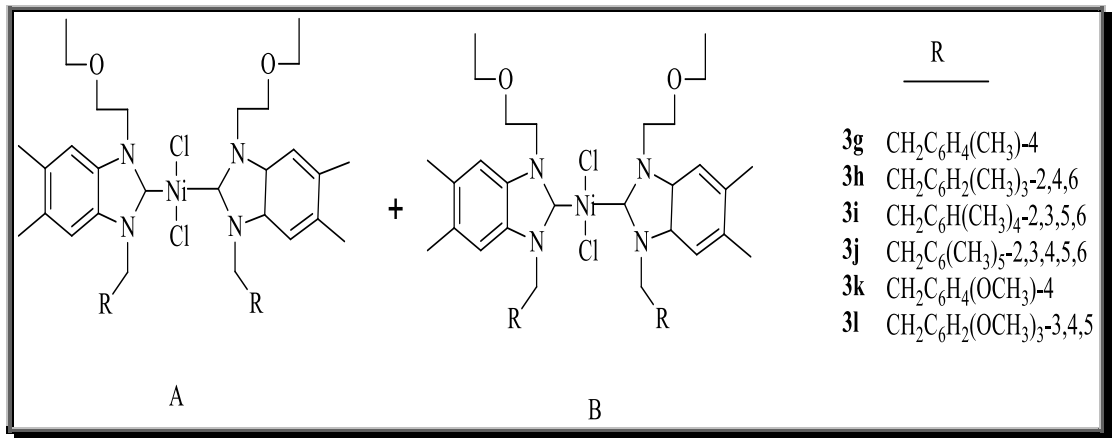
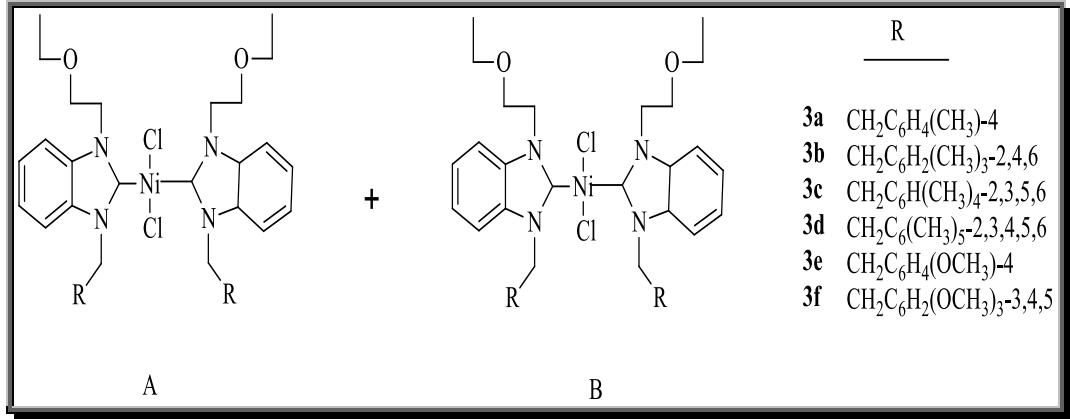
1) *N*-Süstitüye benzimidazol ve *N*-Süstitüye 5,6-dimetilbenzimidazol tuzları (**1a-1l**) sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.



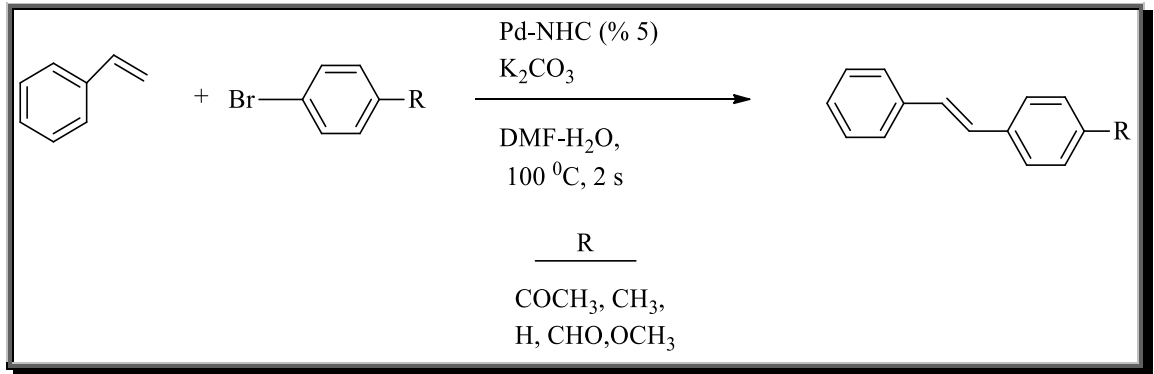
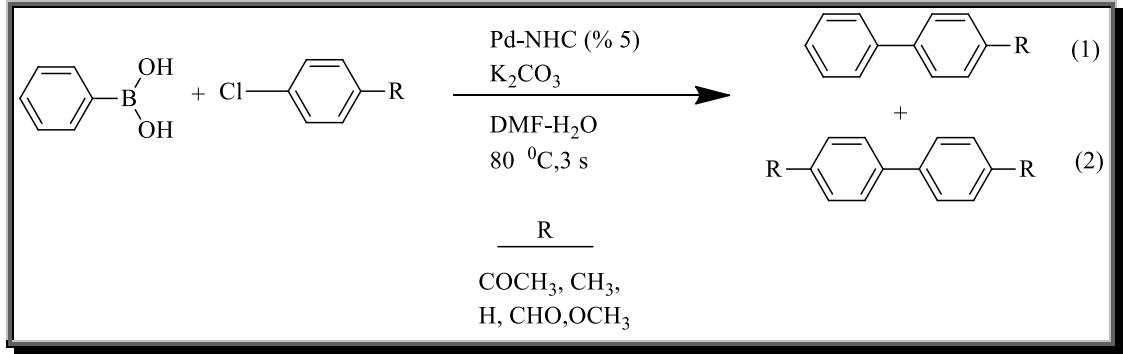
2) Elde edilen yeni benzimidazolyum tuzları piridinli ortamda PdCl₂ ile etkileştirilerek karşılık gelen Pd-PEPPSİ tür *N*-Heterosiklik Karben kompleksleri (**2a-2l**) sentezlendi ve yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.



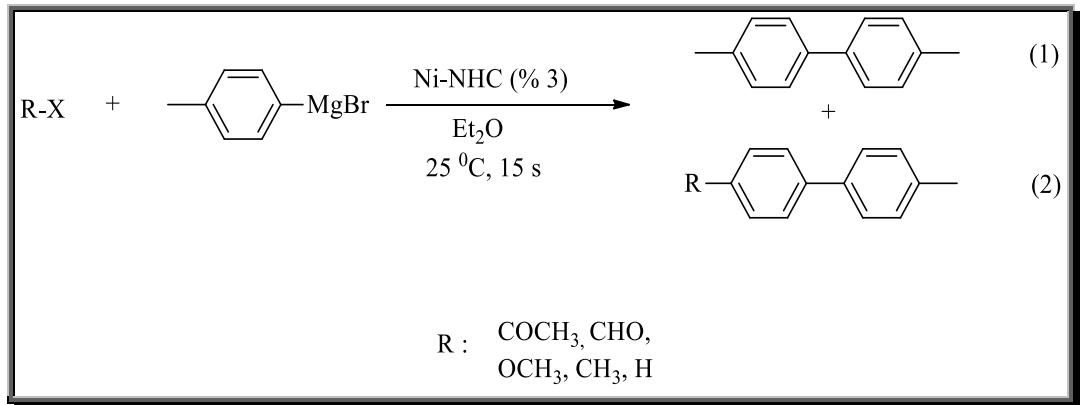
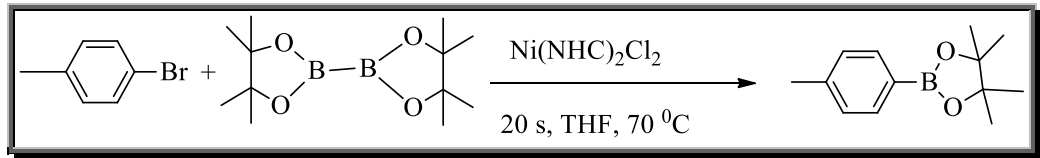
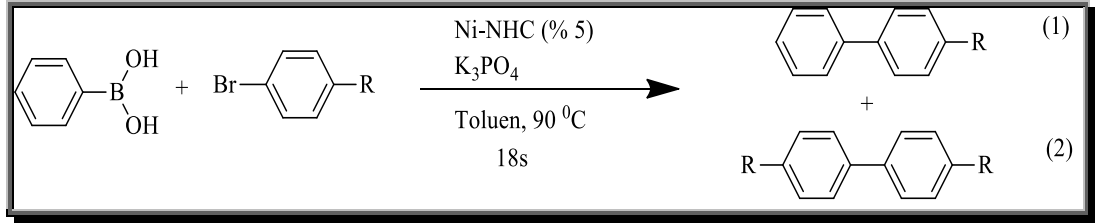
3) Elde edilen yeni benzimidazolyum tuzları Ni(Cp)₂ ile etkileştirilerek karşılık gelen Ni-NHC kompleks bileşikleri (**3a-3l**) sentezlendi ve yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.



- 4) Sentezlenen Pd-PEPSİ NHC komplekslerinin (**2a-2l**) Suzuki-Miyaura ve Heck C-C çapraz eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri incelendi.



5) Sentezlenen Ni-NHC komplekslerinin (**3a-3l**) Suzuki-Miyaura, Borilasyon ve Kumada-Tamao-Corriu reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri incelendi.



ANAHTAR KELİMELER: *N*-Heterosiklik Karben, karben, Suzuki-Miyaura, Heck, Borilasyon, Kumada-Tamao-Corriu

ABSTRACT

PhD. Thesis

Ni, Pd-*N*-HETEROCYCLIC CARBENE COMPLEXES AND THEIR PROPERTIES

Dilek KILINÇ

İnönü University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

xxiv + 152 pages

2016

Supervisor: Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ

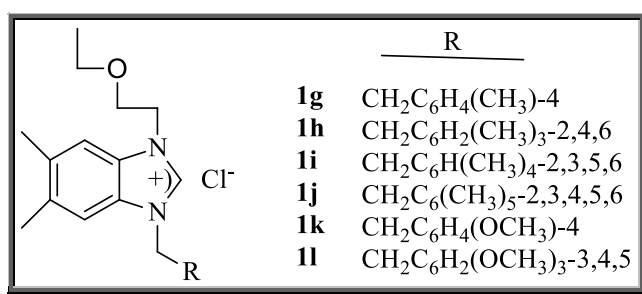
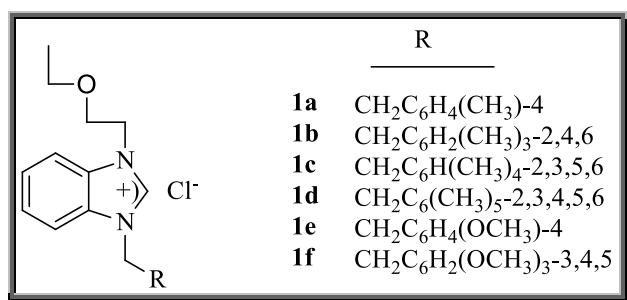
Although NHC complexes have been investigated for over 40 years, they developed in recent years. Important species of *N*-Heterocyclic Complexes are, they are very stable, economic, and they show wide application area in homogeneous catalytic reactions. The first stable one was developed by Wanzlick and co-worker in 1960. After this synthesis Wanzlick and Ofele synthesized the NHC ligands which coordinate with transition metals.

Despite Ni-NHC complexes were relatively less studied, in comparison Pd, Ru, Rh NHC complexes, because of their economical position, relatively they have easy availability and they are environmentally friendly metal, they show wide development for last decade in this area. After Ziegler and Holzkamp's investigation Ni-complexes, Ni's effect was shown to increase. But the first study of Ni(0) complexes were phosphine complexes which were used for the synthesis of alkenes like $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ and $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]$.

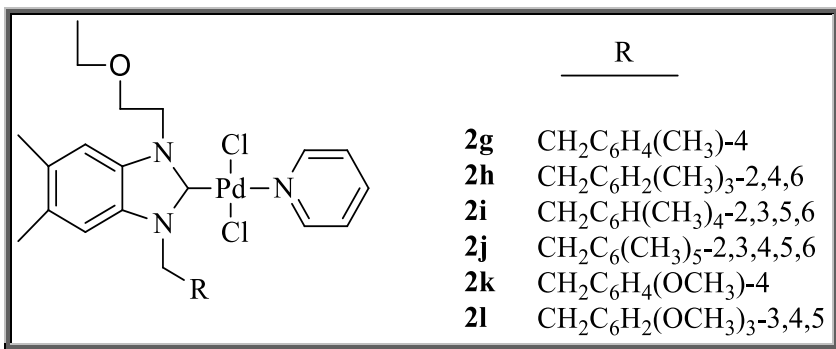
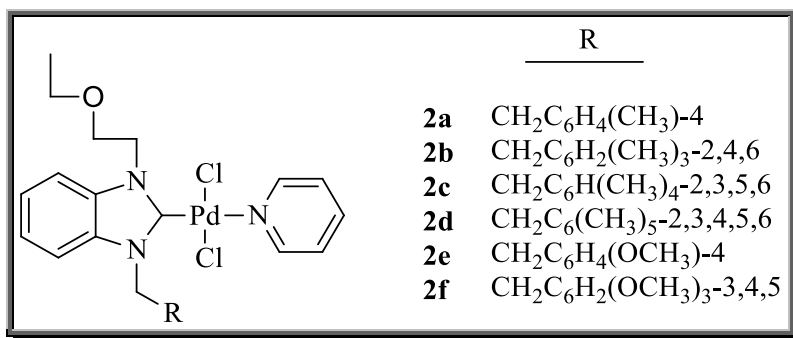
In this thesis, first of all some *N*-Heterocyclic Carben precursors which have a functional group were synthesized and then they were reacting with palladium and nickel compounds to obtain new NHC complexes and with these complexes we examined to catalytic activity in some catalytic reaction which called C-C, C-hetero atom bond forming. Synthesized all Carben precursors and complexes were analyzed with ^1H NMR, ^{13}C NMR and some micro-analyze techniques.

The result of this study could be summarized in five sections.

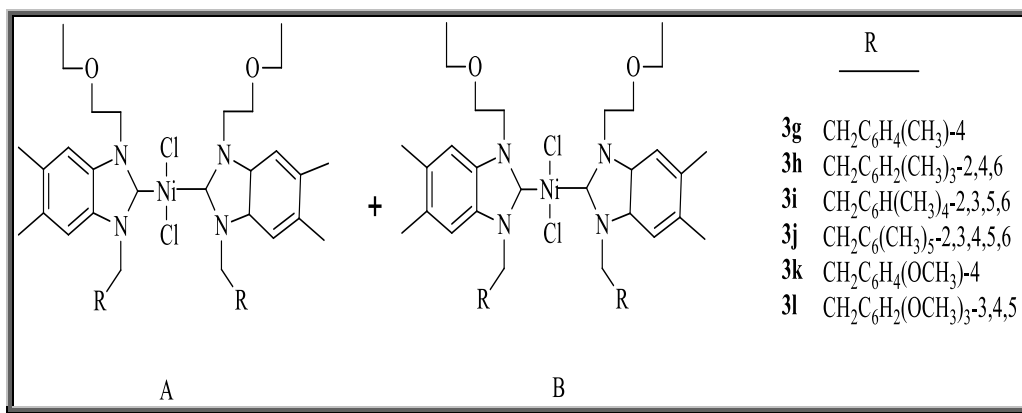
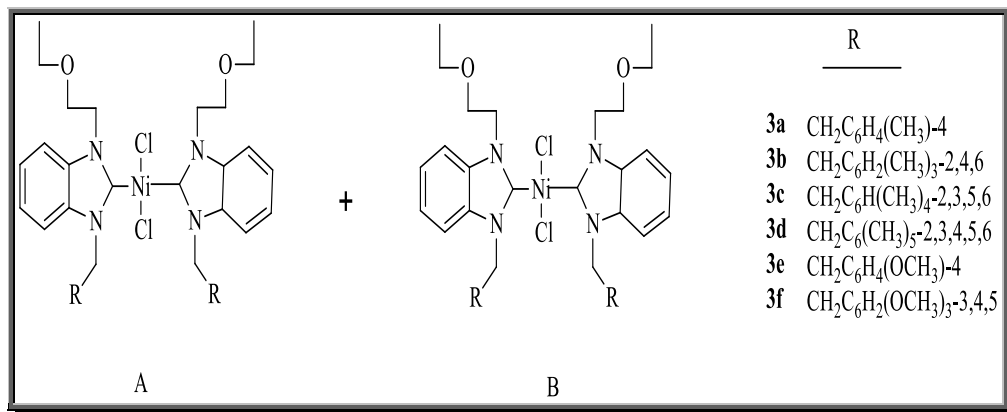
1) New *N*-substitue benzimidazole salts were synthesis (**1a-1l**) and structural investigation have been analyzed with several spectroscopic techniques.



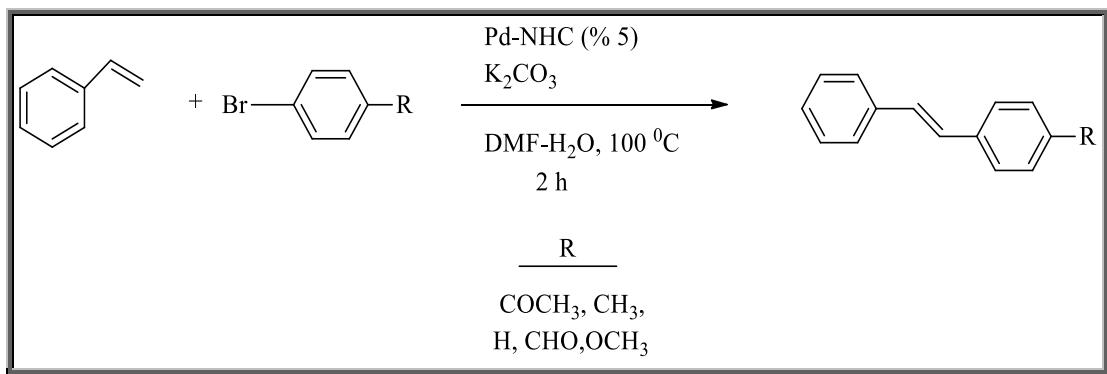
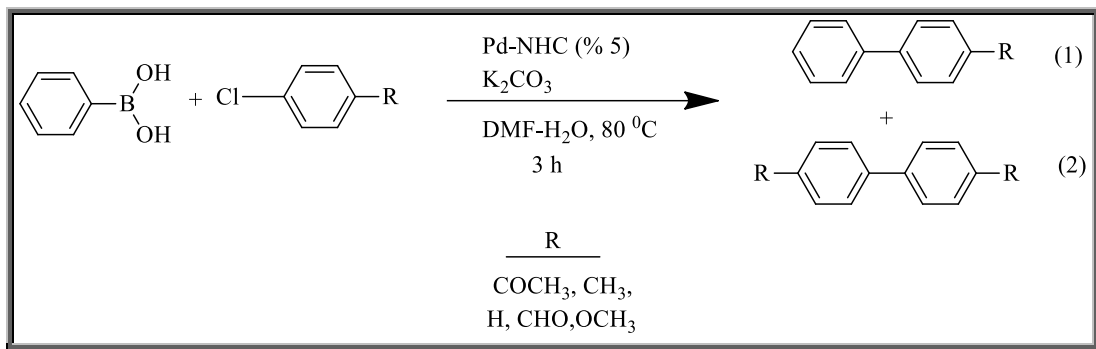
New Pd-PEPSI type *N*-Heterocyclic Carbene complexes (**2a-2l**) have been synthesized in pyridine with PdCl₂ and *N*-Substitue benzimidazole salts. Structural investigation have been analyzed with several spectroscopic techniques.



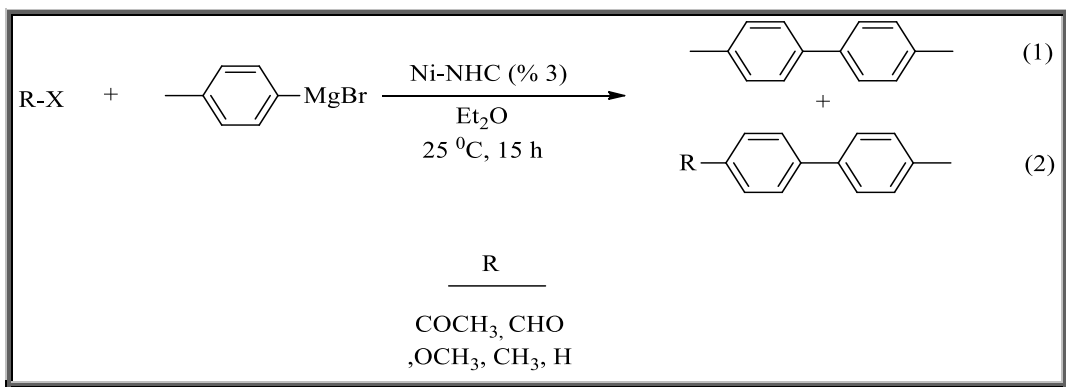
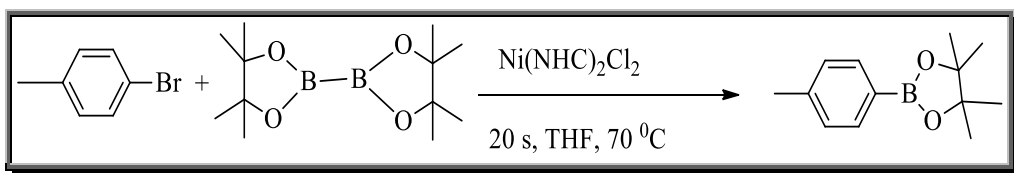
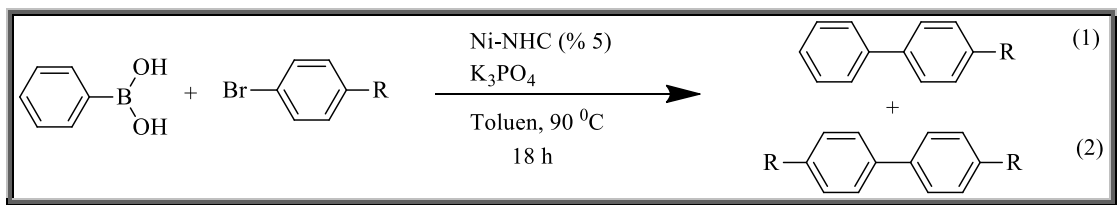
2) New Ni-NHC complexes (**3a-3l**) have been synthesized with Ni(Cp)₂ and *N*-Substitue benzimidazole salts. Structural investigation have been analyzed with several spectroscopic techniques.



3) Pd-NHC complexes (**2a-2l**) have been tested for Suzuki-Miyaura ve Heck Coupling Reaction and the catalytic activities were investigated.



4) Ni-NHC complexes (**3a-3l**) have been tested for Suzuki-Miyaura Coupling Reaction, Kumada-Tamao-Corriu Coupling Reaction, and Borilation Reaction and their catalytic activities were investigated.



KEY WORDS: *N*-heterocyclic carbene, carbene, Suzuki-Miyaura, Heck, Kumada-Tamao-Corriu Coupling Reaction and Borilation Reaction

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın tez konusu olarak seçilmesinde, planlanmasında ve yürütülmesinde bana yön veren, her konuda destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörüsünden yararlandığım saygıdeğer hocam Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın başlangıcından bitimine kadar her aşamasında çok değerli bilgi birikimlerini, öneri ve desteğini benden esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. İsmail Özdemir'e

Bu çalışmada her konuda bilgi ve yardımlarını esirgemeyen hocalarım sayın Prof. Dr. Bülent ALICI, Doç. Dr. Serpil DEMİR'e, Doç. Dr. Sedat YAŞAR'a;

Bugüne kadar hayatımın her aşamasında çok büyük emek ve destekleri olan, her zaman beni teşvik ederek güven aşılayan çok değerli aileme;

İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı Ekibine;

Çalışmalarımı devam ettirmek için bulunduğum Fransa Rennes 1 Üniversitesi Organometalik Kimya ve Kataliz Enstitüsü'nde bana laboratuvarlarında çalışma imkânı sunarak bilgi ve tecrübelerini paylaşan Prof. Dr. Christophe DARCEL, Dr. Jean Baptiste SORTAIS ve Dr. Cristian BRUNEAU' ya;

Bu çalışmanın 8 aylık kısmının Fransa Rennes 1 Üniversitesi'nde gerçekleştirebilmem için 2214-A 'Yurt Dışı Doktora Sırasında Araştırma Burs Programı' kapsamında şahsıma burs vererek finansal olarak destek sunan TÜBİTAK-BİDEB'e

Teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ONUR SÖZÜ	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	viii
TEŞEKKÜR	xiv
İÇİNDEKİLER.....	xv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xix
ŞEMALAR DİZİNİ.....	xx
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xxi
SİMGE VE KISALTMALAR	xxiii
1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER	1
1.1. Karbenlerin Elektronik Yapıları.....	1
1.2. Fischer Karben Komplekslerinin yapıları.....	2
1.3. Schrock-Karben Komplekslerinin yapıları	3
1.4. Karbenler ve Karbenlerin Organometallic Kimyadaki Yeri.....	4
1.5. <i>N</i> -Heterosiklik Karben Öncülleri	6
1.6. NHC Türevlerinin Reaksiyonlardaki Aktiviteleri	6
1.7. NHC Türevlerinde bağlanma ve π -geri bağlanma.....	7
1.8. Bir <i>N</i> -Heterosiklik Karbenlerin Metal Kompleksinin Sentezi.....	7
1.8.1. Oksidatif Katılım Sonucu NHC-Metal Kompleksinin Sentezi	8
1.8.2. Transmetalasyon Sonucu NHC-Metal Kompleksinin Sentezi	9
1.8.3. Diazolyum tuzlarının deprotonasyonu Sonucu NHC-Metal Kompleksinin Sentezi	9
1.8.4. Serbest NHC'lerin kompleksleşmesi Sonucu NHC-Metal Kompleksinin Sentezi	10
1.8.5. Elektronca zengin olefinin bölünmesi Sonucu NHC-Metal Kompleksinin Sentezi	11
1.9. NHC-Metal Komplekslerinin Kullanıldıkları Tepkimeler.....	12
1.9.1. C-C Bağ oluşum Tepkimeleri	13
1.9.1.1. Suzuki Miyaura Çapraz Eşleşme Reaksiyonları.....	13
1.9.1.2. Mizoroki-Heck Çapraz Eşleşme Reaksiyonları	14
1.9.1.3. Sonogashira Çapraz Eşleşme Reaksiyonları	15
1.9.1.4. Stille Çapraz Eşleşme Reaksiyonları	16
1.9.1.5. Kumada-Tamao-Corriu Çapraz Eşleşme Reaksiyonları	18
1.9.1.6. Negishi Çapraz Eşleşme Reaksiyonları	19
1.9.1.7. Hiyama Çapraz Eşleşme Reaksiyonları	20
1.9.2. Aminasyon (C-N) Tepkimesi	21
1.9.3. Olefinik Siklopropanasyon	22
1.9.4. Furan Sentezi	23
1.9.5. Hidrosilasyon	23
1.9.6. Olefin Metatezi	25
1.9.7. Arilasyon	26
1.9.8. Hidrojenasyon	28
1.9.9. Borilasyon.....	28
1.10. Nikel <i>N</i> -Heterosiklik Karben Kompleksleri	29
1.11. Çalışmanın Amacı	32

2.	MATERYAL VE YÖNTEM	34
2.1.	Benzimidazol NHC Tuzlarının sentezi.....	35
2.1.1.	1-(Etoksietil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)-benzimidazolyum klorür, 1a sentezi	35
2.1.2.	1-(Etoksietil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)-benzimidazol-2yum klorür, 1b sentezi	35
2.1.3.	1-(Etoksietil)-3-(4-imetoksibenzil)-benzimidazol-2yum klorür, 1c sentezi	36
2.1.4.	1-(Etoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-benzimidazolyum klorür, 1d sentezi	36
2.1.5.	1-(Etoksietil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-benzimidazolyum klorür, 1e sentezi	37
2.1.6.	1-(Etoksietil)-3-(4-metilbenzil)-benzimidazolyum klorür, 1f sentezi	38
2.1.7.	1-(Etoksietil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)-5,6-dimetil Benzimidazolyum klorür, 1g sentezi	38
2.1.8.	1-(Etoksietil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil))-5,6-dimetil benzimidazol yum klorür, 1h sentezi	39
2.1.9.	1-(Etoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil))-5,6-dimetil benzimidazolyum klorür, 1h sentezi	40
2.1.10.	1-(Etoksietil)-3-(4-metoksibenzil)-benzimidazolyum klorür, 1j sentezi.....	40
2.1.11.	1-(Etoksietil)-3-(4-metilbenzil)- 5,6-dimetilbenzimidazol klorür, 1k sentezi	41
2.1.12.	1-(Etoksietil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)- 5,6-dimetilbenzimidazol klorür, 1l sentezi	42
2.2.	Pd-PEPPSİ NHC Komplekslerinin Sentezi	42
2.2.1.	Dikloro [1-(etoksietil)-3-(4-Metilbenzil)benzimidazol-2-iliden] (piridin)palladyum(II), 2a sentezi.....	42
2.2.2.	Dikloro [1-(etoksietil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden] (piridin)palladyum(II), 2b sentezi.....	43
2.2.3.	Dikloro [1-(etoksietil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazol-2-iliden] (piridin)palladyum(II), 2c sentezi.....	43
2.2.4.	Dikloro [1-(etoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol-2-iliden] (piridin)palladyum(II), 2d sentezi.....	45
2.2.5.	Dikloro [1-(etoksietil)-3-(4-Metoksibenzil)benzimidazol-2-iliden] (piridin)palladyum(II), 2e sentezi.....	45
2.2.6.	Dikloro [1-(etoksietil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol-2-iliden] (piridin)palladyum(II), 2f sentezi.....	45
2.2.7.	Dikloro [1-(etoksietil)-3-(4-Metilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden] (piridin)palladyum(II), 2g sentezi.....	45
2.2.8.	Dikloro [1-(etoksietil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)-5,6dimetilbenzimidazol -2-iliden] (piridin)palladyum(II), 2h sentezi.....	46
2.2.9.	Dikloro [1-(etoksietil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-5,6-dimetil benzimidazol-2-iliden] (piridin)palladyum(II), 2i sentezi.....	46
2.2.10.	Dikloro [1-(etoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-5,6-dimetil benzimidazol-2-iliden] (piridin)palladyum(II), 2j sentezi...	47
2.2.11.	Dikloro [1-(etoksietil)-3-(4-Metoksibenzil)-5,6-dimetil benzimidazol-2-iliden] (piridin)palladyum(II), 2k sentezi.....	47

2.2.12.	Dikloro [1-(etoksietil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)-5,6-dimetil benzimidazol-2-iliden] (piridin)palladyum(II), 2l sentezi.....	48
2.3.	Ni-NHC Komplekslerinin Sentezi	48
2.3.1.	Kloro [1-(etoksietil)-3-(4-metoksibenzil)benzimidazol-2-iliden] nikel(II), 3a sentezi.....	48
2.3.2.	Kloro [1-(etoksietil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden] nikel(II), 3b sentezi.....	49
2.3.3.	Kloro [1-(etoksietil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]nikel(II), 3c sentezi.....	49
2.3.4.	Kloro [1-(etoksietil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-5,6-dimetil benzimidazol-2-iliden]nikel(II), 3d sentezi.....	50
2.3.5.	Kloro [1-(etoksietil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol-2-iliden]nikel(II), 3e sentezi.....	50
2.3.6.	Kloro [1-(etoksietil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)-5,6-dimetil benzimidazol-2-iliden]nikel(II), 3f sentezi.....	51
2.3.7.	Kloro [1-(etoksietil)-3-(4-metilbenzil)-5,6-dimetil benzimidazol-2-iliden] nikel(II), 3g sentezi.....	51
2.3.8.	Kloro [1-(etoksietil)-3-(4-metilbenzil) benzimidazol-2-iliden] nikel(II), 3h sentezi.....	52
2.3.9.	Kloro [1-(etoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil) benzimidazol-2-iliden] nikel(II), 3i sentezi.....	52
2.3.10.	Kloro [1-(etoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-5,6-dimetil benzimidazol-2-iliden]nikel(II), 3j sentezi.....	53
2.3.11.	Kloro [1-(etoksietil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)-5,6-dimetil benzimidazol-2-iliden]nikel(II), 3k sentezi.....	53
2.3.12.	Kloro [1-(etoksietil)-3-(4-metoksibenzil)-5,6-dimetil benzimidazol-2-iliden]nikel(II), 3l sentezi.....	54
2.4.	Pd-PEPPSI-NHC Katalizörlüğündeki Suzuki-Miyaura ve Mizoroki-Heck Çapraz Eşleşme Reaksiyonları.....	55
2.5.	Ni-NHC Katalizörlüğündeki Suzuki-Miyaura ve Mizoroki-Heck Çapraz Eşleşme Reaksiyonları.....	55
2.6.	Ni-NHC Katalizörlüğünde Suzuki-Miyaura Çapraz Eşleşme Reaksiyonu.....	55
2.7.	Ni-NHC Katalizörlüğünde Kumado-Tamao-Corriu Çapraz Eşleşme Reaksiyonu.....	56
2.8.	Ni-NHC Katalizörlüğünde Borilasyon Reaksiyonu.....	56
3.	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	57
3.1.	N-Heterosiklik Karben Öncüllerinin Sentezi	58
3.2.	Pd-PEPPSI NHC Komplekslerinin Sentezi	83
3.3.	Ni-NHC Komplekslerinin Sentezi	108
3.4.	Pd-PEPPSI NHC Katalizörlüğündeki Suzuki-Miyaura ve Mizoroki-Heck Çapraz Eşleşme Reaksiyonları.....	128
3.4.1.	Pd-PEPPSI NHC Katalizörlüğündeki Suzuki-Miyaura Çapraz Eşleşme Reaksiyonları.....	128
3.4.2.	Pd-PEPPSI NHC Katalizörlüğündeki Mizoroki-Heck Çapraz Eşleşme Reaksiyonları.....	130
3.5.	Ni-NHC Katalizörlüğündeki Suzuki-Miyaura, Kumado-Tamao-Corriu Çapraz Eşleşme ve Borilasyon Reaksiyonları.....	132

3.5.1.	Ni-NHC Katalizörlüğündeki Suzuki-Miyaura Çapraz Eşleşme Reaksiyonları.....	132
3.5.2.	Ni-NHC Katalizörlüğündeki Kumado-Tamao-Corriu Çapraz Eşleşme Reaksiyonları.....	133
3.5.3.	Ni-NHC Katalizörlüğündeki Borilasyon Reaksiyonları.....	135
4.	SONUÇ VE TARTIŞMALAR	138
5.	KAYNAKLAR	146
	ÖZGEÇMİŞ	152

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Karben karbonunun mümkün olan elektron konfigürasyonları ...	1
Şekil 1.2.	Fischer-karben komplekslerinin sahip olduğu metal-karbon bağı	3
Şekil 1.3.	Schrock-karben komplekslerinin sahip olduğu metal-karbon bağı	3
Şekil 1.4.	Bazı NHC Bileşikleri.....	6
Şekil 1.5.	Olefin metatezinde kullanılan bazı kompleksler	26
Şekil 3.1.	1a bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	59
Şekil 3.2.	1b bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	61
Şekil 3.3.	1c bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	63
Şekil 3.4.	1d bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	65
Şekil 3.5.	1e bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	67
Şekil 3.6.	1f bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	69
Şekil 3.7.	1g bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	71
Şekil 3.8.	1h bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	73
Şekil 3.9.	1i bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	75
Şekil 3.10.	1j bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	77
Şekil 3.11.	1k bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	79
Şekil 3.12.	1l bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	81
Şekil 3.13.	2a bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	84
Şekil 3.14.	2b bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	86
Şekil 3.15.	2c bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	88
Şekil 3.16.	2d bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	90
Şekil 3.17.	2e bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	92
Şekil 3.18.	2f bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	94
Şekil 3.19.	2g bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	96
Şekil 3.20.	2h bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	98
Şekil 3.21.	2i bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	100
Şekil 3.22.	2j bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	102
Şekil 3.23.	2k bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	104
Şekil 3.24.	2l bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	106
Şekil 3.25.	3c bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	109
Şekil 3.26.	3c bileşiğine ait X-Ray Difraksiyonu	111
Şekil 3.27.	3d bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	112
Şekil 3.28.	3d bileşiğine ait X-Ray Difraksiyonu	114
Şekil 3.29.	3e bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	115
Şekil 3.30.	3e bileşiğine ait X-Ray Difraksiyonu	117
Şekil 3.31.	3f bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	118
Şekil 3.32.	3f bileşiğine ait X-Ray Difraksiyonu	120
Şekil 3.33.	3j bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	121
Şekil 3.34.	3j bileşiğine ait X-Ray Difraksiyonu	123
Şekil 3.35.	3l bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	124
Şekil 3.36.	3l bileşiğine ait X-Ray Difraksiyonu	126

ŞEMALAR DİZİNİ

Şema 1.1.	NHC-Metal komplekslerinin sentezinde kullanılan yöntemleri	8
Şema 1.2.	NHC-Metal komplekslerinin sentezinde deprotonasyonun kullanılması.....	10
Şema 1.3.	Suzuki tepkimesine ait çapraz eşleşme mekanizması	13
Şema 1.4.	Mizoroki-Heck tepkimesine ait çapraz eşleşme mekanizması	15
Şema 1.5.	Sonogashira tepkimesine ait çapraz eşleşme mekanizması.....	16
Şema 1.6.	Stille tepkimesi için önerilen çapraz eşleşme mekanizması.....	17
Şema 1.7.	Kumada tepkimesi için önerilen çapraz eşleşme mekanizması	18
Şema 1.8.	Negishi tepkimesi için önerilen mekanizma	20
Şema 1.9.	Hiyama tepkimesi için önerilen mekanizma	21
Şema 1.10.	Olefin metatezi için önerilen mekanizma	26
Şema 3.1.	Sentezlenen karben öncüllerinin genel gösterimi	57
Şema 3.2.	Sentezlenen karben öncülleri şematik gösterimi.....	58
Şema 3.3.	Sentezlenen palladyum komplekslerinin genel gösterimi	83
Şema 3.4.	Sentezlenen nikel komplekslerinin genel gösterimi	108

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1.	1a bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	59
Çizelge 3.2.	1b bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	61
Çizelge 3.3.	1c bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	63
Çizelge 3.4.	1d bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	65
Çizelge 3.5.	1e bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	67
Çizelge 3.6.	1f bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	69
Çizelge 3.7.	1g bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	71
Çizelge 3.8.	1h bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	73
Çizelge 3.9.	1ı bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	75
Çizelge 3.10.	1j bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	77
Çizelge 3.11.	1k bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	79
Çizelge 3.12.	1l bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	81
Çizelge 3.13.	2a bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	84
Çizelge 3.14.	2b bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	86
Çizelge 3.15.	2c bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	88
Çizelge 3.16.	2d bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	90
Çizelge 3.17.	2e bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	92
Çizelge 3.18.	2f bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	94
Çizelge 3.19.	2g bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	96
Çizege 3.20.	2h bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	98
Çizelge 3.21.	2ı bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	100
Çizelge 3.22.	2j bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	102
Çizelge 3.23.	2k bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	104
Çizelge 3.24.	2l bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	106
Çizelge 3.25.	3c bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	110
Çizelge 3.26.	3d bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	113

Çizelge 3.27.	3e bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	116
Çizelge 3.28.	3f bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	119
Çizelge 3.29.	3j bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	122
Çizelge 3.30.	3l bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	125
Çizelge 3.31.	Pd-PEPPSI-NHC katalizörlüğünde Suzuki-Miyaura Çapraz Eşleşmesi	127
Çizelge 3.32.	Pd-PEPPSI-NHC katalizörlüğünde Mizoroki-Heck Çapraz Eşleşmesi	129
Çizelge 3.33.	Ni-NHC katalizörlüğünde Suzuki-Miyaura Çapraz Eşleşmesi	132
Çizelge 3.34.	Ni-NHC katalizörlüğünde Kumado-Tamao-Corriu Çapraz Eşleşmesi	134
Çizelge 3.35.	Ni-NHC katalizörlüğünde Borilasyon.....	136

SİMGELER VE KISALTMALAR

Ar	Aril
Bu ^f	Tersiyer bütül
Bz	Benzil
⁰ C	Santigrat Derece
¹³ C-NMR	Karbon NMR
Cp	Siklopentil
CPME	Siklopentilmetileter
d	Dublet
DCM	Diklorometan
DME	Dimetoksietan
DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
e ⁺	Elektrofil
e.n.	Erime Noktası
Et-	Etil
EtOH	Etil alkol
Et ₂ O	Dietileter
ezo	Elektronca zenginolefin
GC	Gaz Kromotografisi
GC-MS	Gaz Kromotografisi – Kütle Spektroskopisi
¹ H-NMR	Proton NMR
Hz	Hertz
J	Çekirdek eşleşme sabiti
Kat.	Katalizör
L	Ligand
NaOBüt	Sodyum ter-bütoksit
M	Multiplet
<i>m</i> -	Meta
Me	Metil
MeCN	Asetonitril
Mes	Mezitol (2,4,6-trimetilfenil)

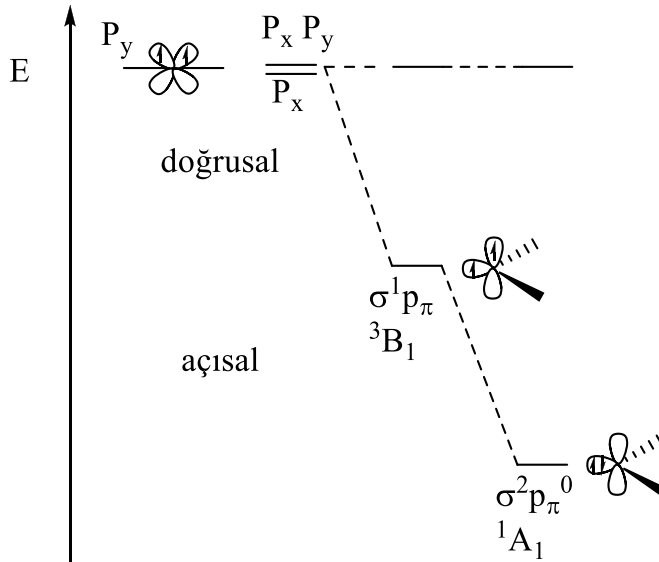
mg	Miligram
mL	Mililitre
MS	Kütle Spektrometresi
NHC	<i>N</i> -heterosiklik karben
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
Nu-	Nükleofil
<i>o</i> -	Orto
OAc	Asetat
-EtO	Etoksi
-MeO	Metoksi
<i>p</i> -	Para
PEPSI	Pyridine-Enhanced Precatalyst Preparation Stabilization and Initiation
Ph	Fenil
Ppm	Milyonda bir kısım
Py	Piridin
q	Kuartet
s	Singlet
t	Triplet
T	Kelvin Sıcaklığı
Ter-	Tersiyer
THF	Tetrahidrofuran
TLC	İnce tabaka Kromatografisi
X-	Halojen

GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER

Karbenler, metilen karbonunda değerlik kabuğunda altı elektron içeren ve üzerinde bir çift eşleşmemiş elektron bulunduran iki değerlikli nötral bileşiklerdir. Karben komplekslerinin varlığı uzun süredir bilinmektedir. Karbenler, singlet ve triplet olarak ikiye ayrılmakta ve bunların elektronik konfigürasyonu ve geometrik yapılarında farklılıklar bulunmaktadır. Karbenin kimyasına bakıldığında metal merkezi ile olan etkileşimlerinin dikkat çekici olması, karbenlerin organometalik kimyanın merkezinde yer almasını sağlamıştır [1]. Karbenin üzerinde bulunan süstitüentlerin değişmesi sonucu karben karbonu nükleofilik veya elektrofilik özellik gösterebilmektedir.

1.1. Karbenlerin Elektronik Yapıları

Karbenler değerlik kabuğunda altı elektron bulunduran ve ortaklanmamış bir elektron çiftine sahip olan yapılardır. Karben karbonu sp -hibriti yaptığı zaman doğrusal geometriye, sp^2 -hibriti yaptığı zaman açısallı geometriye sahip olmaktadır.



Şekil 1.1. Karben karbonunun mümkün olabilen elektronik konfigürasyonları

sp^2 -Hibritleşmesi yapan karben karbonunun sahip olduğu bağ yapmayan iki elektron boş iki orbitale (p_π ve σ) paralel olarak yerleştiğinde triplet (3B_1 durumu)

yapısını, bu iki elektronun boş σ orbitaline antiparalel olacak şekilde yerleştiğinde ise nispeten daha az kararlı singlet (1A_1 durumu) karben yapısını meydana getirmektedir (Şekil 1.1). Karbenin singlet ve triplet olmasıyla diğer özellikleri de değiştirmektedir. Örneğin singlet karbenler σ orbitali dolu ve π orbitali boş olduğu için ampifilik özellik gösterirken triplet karbenler diradikal özelliğe sahiptir.

Singlet karbenler genel olarak kararlı σ -elektron çekici özelliğe sahip oldukları için elektronegatif süstitüentleri yapısına kabul ederler. Çünkü ters indüktif etki sebebiyle bağa katılmayan σ orbitalerinin enerjisi azalırken p_π orbitalinin enerjisi değişmeden kalır ve bu da yapının kararlı olmasını sebep olur [2]. Süstitüentlerin σ -elektron verici olması durumunda ise σ ve p_π orbitali arasındaki enerji farkı azalır ve bu şekilde triplet yapının daha kararlı olması sağlanır.

Süstitüentlerin π elektronlarının karbenin p_π orbitaleri ile interaktif etkileşimi sonucu dört elektron üç merkezli π sistemi oluşur ve karben karbonu çift bağ karakteri kazanır.

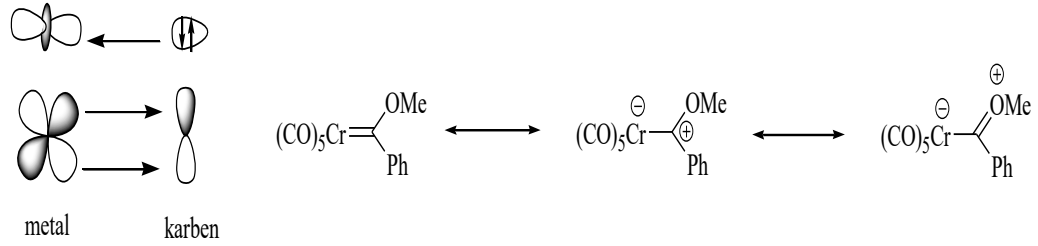
Karbenler geçiş metalleriyle etkileşerek metal karben komplekslerini (alkiliden kompleksleri) meydana getirirler.

L_n karben dışında bulunan ligantları, M geçiş metalini, X ve/veya Y aril, alkil, H veya O, N, S, halojenür gibi heteroatomları gösterir. X ve Y gruplarının çeşidine bağlı olarak metal karben kompleksleri Fischer ve Schrock karben kompleksleri olarak ikiye ayrılır. Karben karbon atomuna bağlı X ve Y gruplarından bir veya ikisinin heteroatom (O, S, N) olması durumunda oluşan kompleks Fischer, H veya alkil olması durumunda Shrock karben kompleksleri olarak isimlendirilmektedir [3,4].

1.2. Fischer Karben Komplekslerinin Yapısı

Singlet ve triplet temel halleri arasında enerji boşluğu oldukça fazla olan Fischer karben kompleksleri, metal-karbon bağı oluştururken birbirine yakın ve uygun simetrideki boşlukları dönor-akseptör etkileşimiyle sağlamaktadır. Yapı metal-karbon σ -bağı oluşuktan sonra metal-karbon π -geri bağına oluşumuyla daha kararlı bir hal alıp daha güçlü olur (Şekil 1.2) [5]. Metal π -elektronlarını polarize edip, α -grupları tarafından karbenin kararlılığını azaltıldığından metal-karbon bağı kısmi olarak bir çift bağ karakteri göstermektedir [8]. Fischer karben kompleksleri

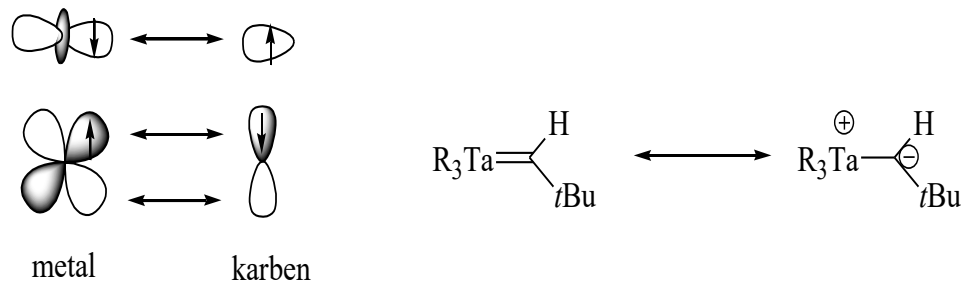
metal-karbon bağında bir elektrofil gibi davranırlar. Oksidasyon basamağı küçük olan metaller ve bu tür karbenler kompleks oluşturabilmektedir. [6,7].



Şekil 1.2. Fischer-karben komplekslerinde oluşan metal-karbon bağı

1.3. Schrock-Karben Kompleksleri

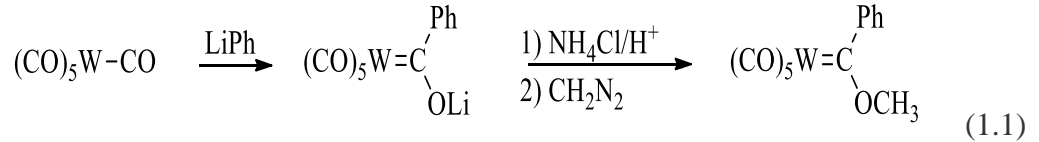
Singlet ve triplet karbenler arasındaki enerji boşluğunun düşük olması sebebiyle zayıf bir kararlılığa sahip olan Schrock-karben kompleksleri, iki tane triplet ekelektronun ortaklaşa kullanılması sonucu kovalent karaktere sahip bir karbon-metal bağı içermektedir (Şekil 1.3) [8,9]. π -Elektronları eşit bir şekilde hem metal hem de karbon atomu tarafından kullanıldığı için metal-karbon bağı tam anlamıyla bir çift bağ yapısındadır [5,8]. Schrock karben komplekslerinin metal-karbon bağı nükleofilik karakterdedir ve elektrofiller ile tepkimeye girmeye yatkındır. Bu karbenler sadece büyük oksidasyon basamağına sahip ilk geçiş metalleri (d^0) ile kompleks yapabilmektedirler.



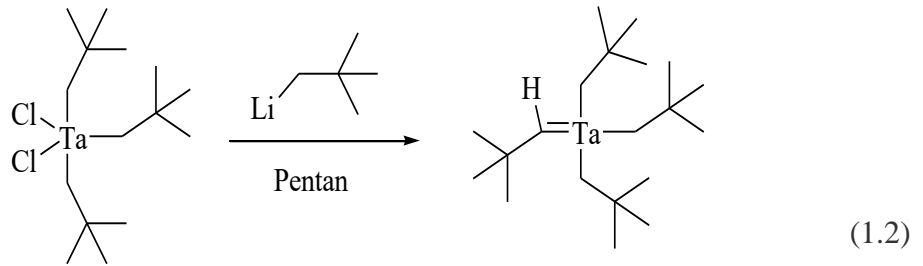
Şekil 1.3. Schrock-karben komplekslerinde oluşan metal-karbon bağı.

1.4. Karbenler ve Karbenlerin Organometallic Kimyadaki Yeri

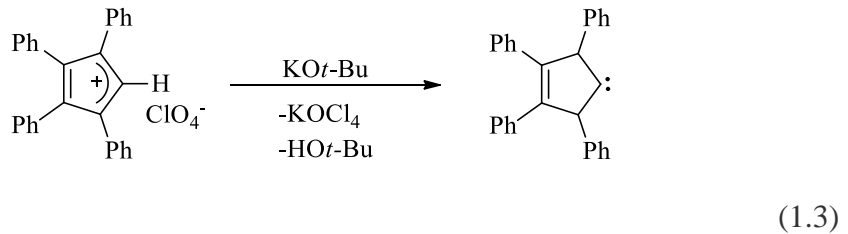
Sentezlenen ilk metal karben kompleksi, Fischer tarafından 1964 yılında fenil lityumun tungsten heksakarbonil bileşiğine nükleofilik saldırısı sonucu oluşan yapıdır (1.1) [10].



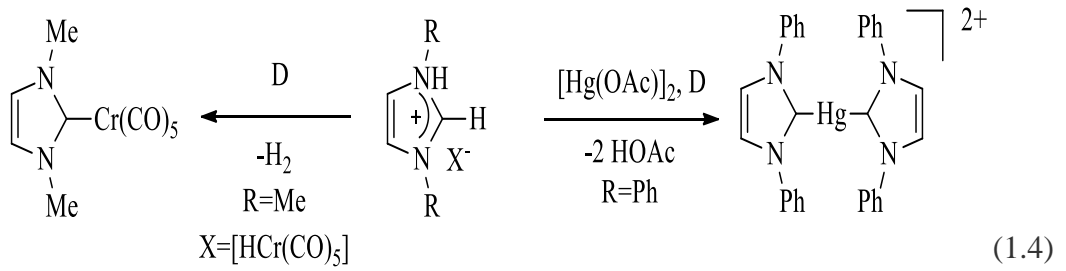
Daha sonra Shrock, pentan varlığında yüksek oksidasyon basamağına sahip olan tri(neopentil)tantalum(V)diklorür kompleksinin yapısından α -hidrojeninin ayrılması sonucu elde edilen bileşiği sentezlemiştir (1.2) [11].



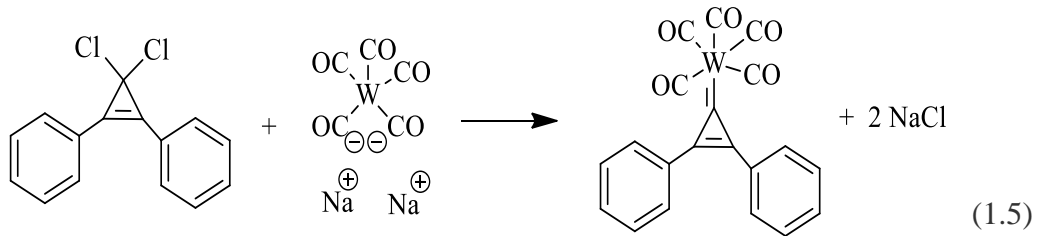
Wanzlick serbest karbeni sentezleyebilmek amacıyla tetrafenilimidazolyum perkloratın, KO^tBu varlığında deprotonasyonunu çalışmış fakat elde ettiği kompleksi izole edememiştir. Arduengo ise 1990 lara doğru Wanzlick'in önerdiği orijinal yöntemi kullanarak bu serbet karbenin izolasyonunu gerçekleştirmiştir (1.3) [12].



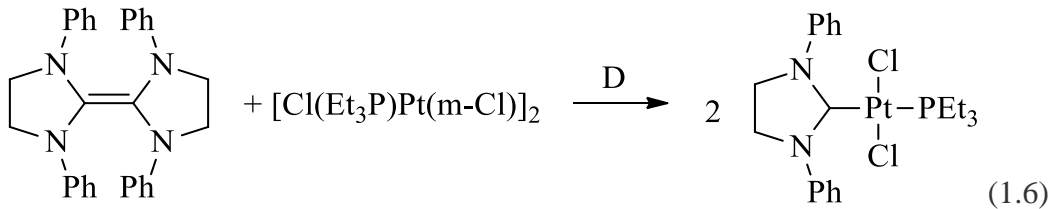
İlk NHC-metal karben kompleksi ise *in situ* deprotonasyon yöntemi uygulanarak sentezlenen dimetilimidazolinium hidridopentakarbonil kromat(II) türevleri ile civa(II) asetatın reaksiyonu sonucu elde edilmiştir (1.4) [13,14].



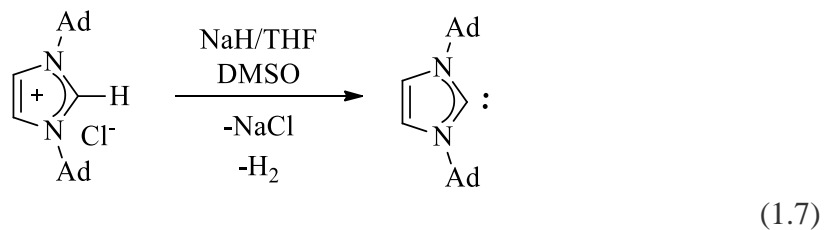
İlk NHC-metal karben kompleksinin sentezinden hemen sonra Öfele, sentezlediği ilk metal alkiliden kompleksi olan ve α -heteroatom içermeyen ilk kararlı olmayan karben kompleksini elde etmiştir (1.5) [15].



Bu çalışma sonrası Lappert elektronca zengin entetraamin imidazolin-2-iliden ligantları ile geçiş metal komplekslerinin reaksiyonu neticesinde, kararlı doymuş imidazolin-2-iliden metal kompleksini elde etmiştir (1.6) [16].



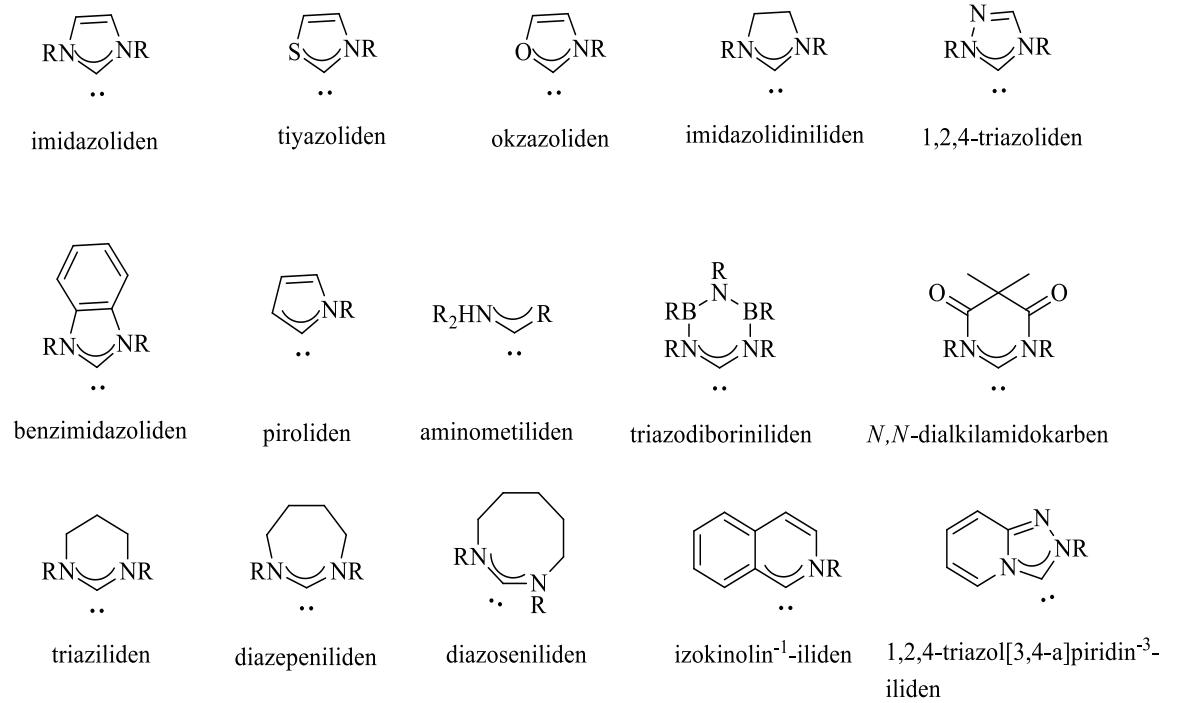
1991 yılında Arduengo ve ekibi tarafından imidazolinium tuzlarının deprotonasyonu ile sentezlenen karben bileşiği, elde edilmiş olan ilk serbest ve kararlı NHC olarak bilinmektedir (1.7) [17].



1.5. N-Heterosiklik Karben Ligantları

1990' dan günümüze kadar sentezlenmiş ve sentezlenmeye devam eden NHC bileşikleri d-bloku metalleri ile etkileştirilerek kompleksleri meydana getirmişlerdir. Elde edilen bu karben kompleksleri, fosfinlere adeta rakip olarak organometalik kimya ve kataliz gibi konularda kendilerine başarılı bir uygulama alanı sağlamışlardır.

Farklı iskelet yapılarına sahip NHC türevlerinin bazıları şekil 1.4'te gösterilmiştir.

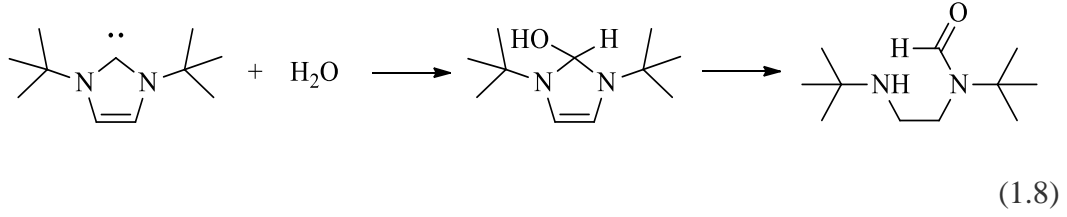


Şekil 1.4. Bazı NHC bileşikleri

1.6. NHC Türevlerinin Reaksiyonlardaki Genel Aktiviteleri

Sterik olarak kararlı imiazolidinilidenler ve imiazolidenler termodinamik olarak kararlı bileşikler olmalarına rağmen, triplet dioksijen ile NHC'ler kinetik etkiler sebebiyle tepkime vermemektedir. Tepkime verebilmeleri için ancak çok yüksek ekzotermik şartlar gerekmektedir [18,19]. Ayrıca havanın nemine karşı aşırı hassas oldukları için çalışırken inert atmosfer koşullarını kullanmak gerekmektedir. Karbene suyun veya nükleofilik atak gerçekleştirebilecek –OH yapısı içeren bir

grubun katılması sonucu hidroliz meydana gelir ve bu da halka açılmasını sağlar (1.8).



NHC'ler pKa değerleri yüksek olduğu için asitler ile tepkimeye girerek iminyum tuzlarını oluştururlar [20].

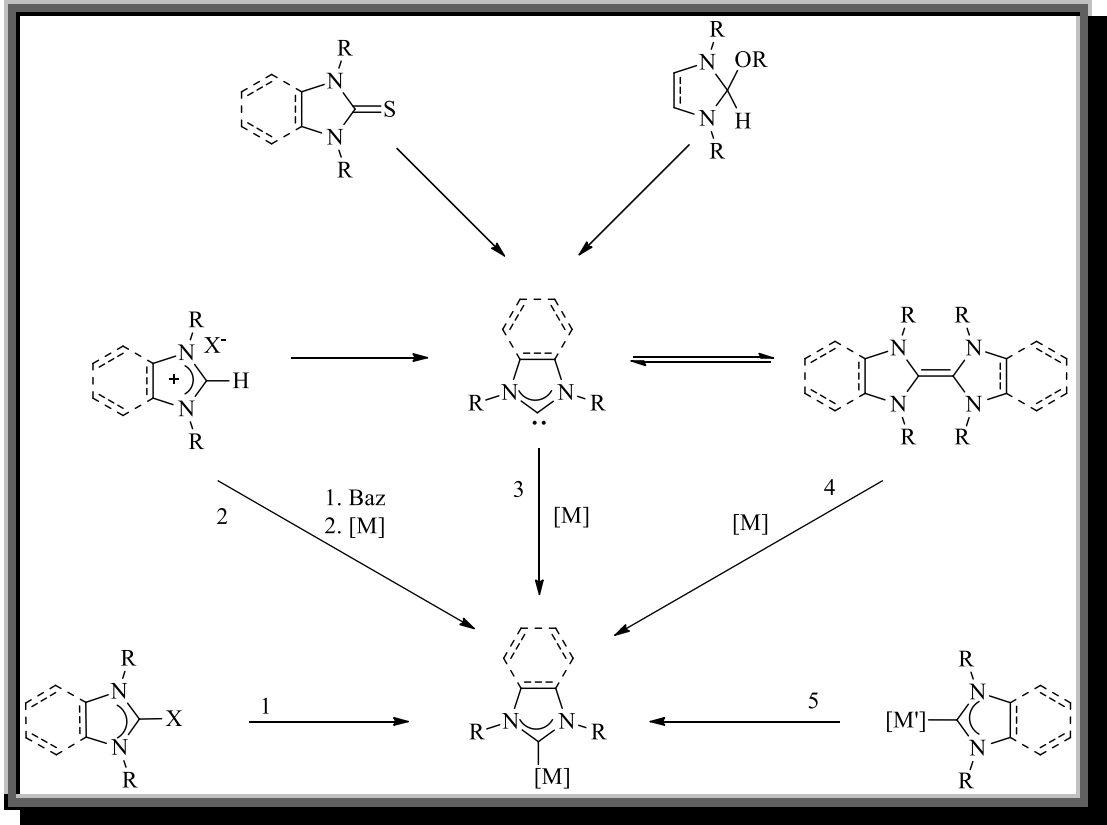
1.7. NHC Türevlerinin Metale Bağlanması ve π -Geri Bağlanmasının Gerçekleşmesi

Karben karbonu ve kompleksteki metal arasındaki uzaklık, metalden (π -geri bağlanma ile) gelen elektron yoğunluğunu karbenin tekrar kabul edebilme kapasitesine bağlı olarak değişmektedir [21]. Metal-karbon arasındaki bu mesafede çift bağ oluşurken π -geri bağlanması da gerçekleşmektedir. Karbenler üzerinde yapılan araştırmalara bakıldığında Schrock-tipi karbenlerin, Fischer-tip karbenlere göre π -akseptör olma kabiliyetinde daha düşük olduğu görülmektedir [22]. Metal-karben arasındaki σ -bağı ne kadar kuvvetli olursa π -geri-bağının gücü o kadar azalmaktadır [23].

1.8. *N*-Heterosiklik Karben Metal Komplekslerinin Sentezlenmesi

Bir NHC-Metal Kompleksini hazırlayabilmek için genel olarak beş farklı yöntem vardır (Şema 1.1).

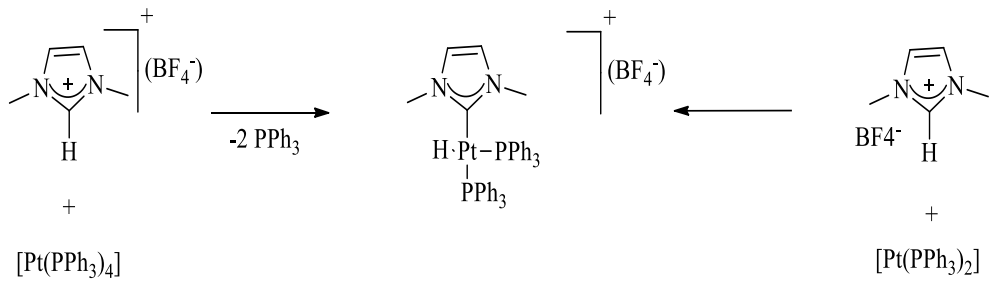
1. Oksidatif Katılım
2. Diazolyum Tuzlarının Deprotanasyon
3. Serbest Karbenlerin Kompleksleşmesi
4. Elektroca Zengin Olefinin Bölünmesi
5. Transmetalasyon



Şema 1.1. NHC-Metal komplekslerinin sentezinde kullanılan yöntemler

1.8.1. Oksidatif katılım sonucu NHC-Metal komplekslerinin oluşumu

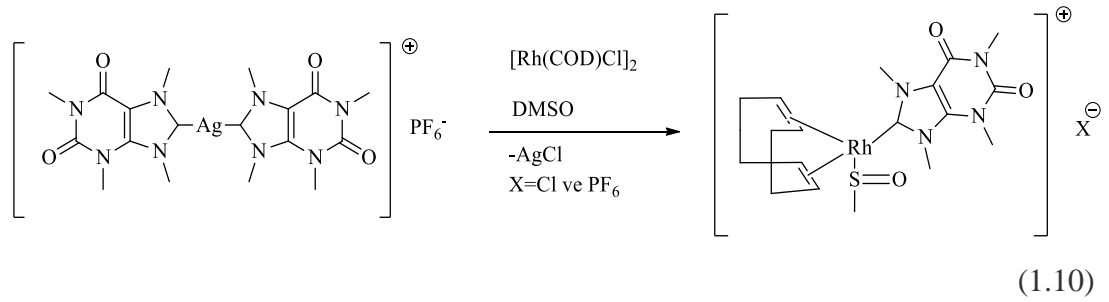
Cavell ve Yates platin kompleksini sentezlemek amacıyla 2001 yılında imidazolyum kationunun C2-X bağına elektronca zengin, uygun enerji seviyesine sahip d^{10} yapısındaki metalin oksidatif katılımını çalışmışlardır (1.9) [24].



(1.9)

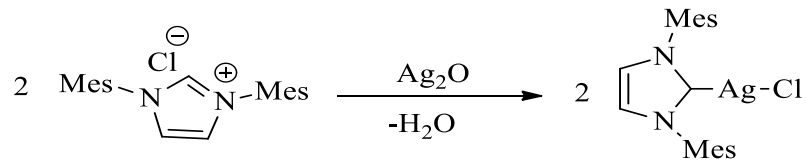
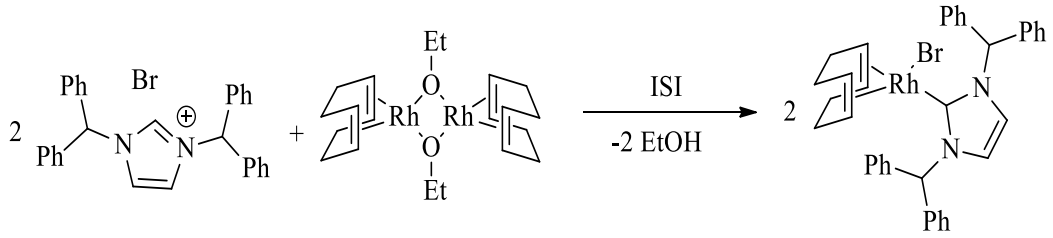
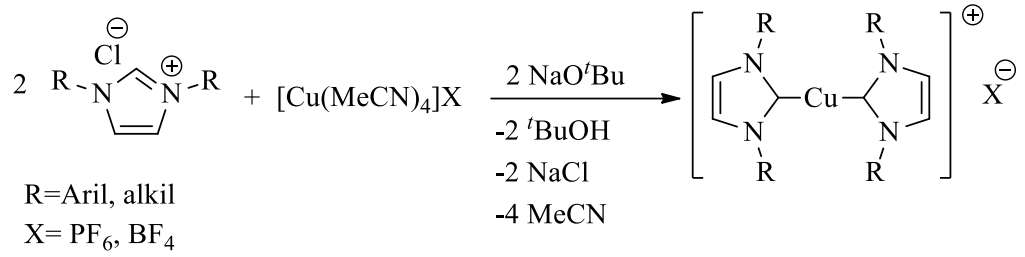
1.8.2. Transmetalasyon Sonucu NHC-Metal Komplekslerinin Oluşumu

NHC-Ag(I) halojenür sentezinin hem kararlılığı hemde kolay sentezlenebilirliği transmetalasyon tepkimelerine olan ilgiyi arttırmaktadır [25,26]. Gümüşten daha elektronegatif bir metale sahip olan organometalik bir yapının varlığında Ag-karbon bağı kırılarak gümüş halojenür şeklinde yapıdan ayrılırken, karben termodinamik olarak daha kararlı olan yapıya transfer olur. Rutenyum, rodyum, iridyum, palladyum, platin ve altın kompleksleri transmetalasyon yöntemi ile oldukça yüksek verimlerde sentezlenebilmektedir (1.10).



1.8.3. Azolyum Tuzlarının Deprotonasyonu Sonucu NHC-Metal Komplekslerinin Oluşumu

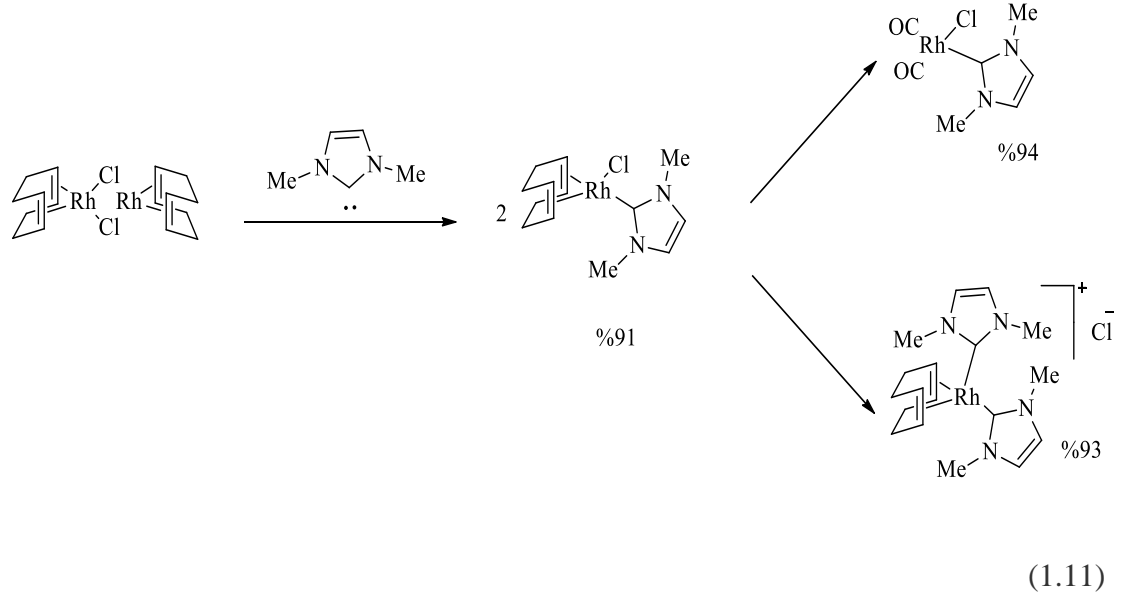
Yüksek pH ortamında NHC'ler metal öncülleri ile reaksiyona girerek tepkime ortamında oluşan deprotonasyon sonucu NHC-metal komplekslerini meydana getirmektedir. Deprotonasyonun oluşabilmesi amacıyla reaksiyon ortamında trietilamin, potasyum tersiyerbütoksit veya karbonatlar gibi bazı bazlar kullanılmalıdır [27]. Buna karşın organometalik yapı bünyesinde alkoksit, hidrür veya asetat gibi bazik ligantlar bulunuyorsa tepkime ortama ekstra baz eklenmeksizin gerçekleşmektedir [28]. Örneğin Ag₂O tepkime ortamında hem metal kaynağı hem de baz olarak davranmaktadır [25]. Şema 1.2'de deprotonasyon yöntemiyle metal-NHC sentezleri gösterilmektedir.



Şema 1.2. NHC-metal komplekslerinin sentezinde deprotonasyonun kullanılması

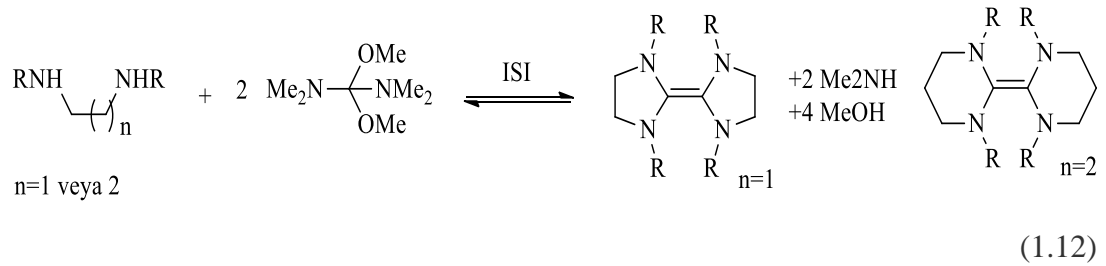
1.8.4. Serbest NHC'lerin kendiliğinden kompleksleşmesi

Metal-NHC komplekslerinin sentezlenmesi, elde edilen serbest karbenlerin uygun şartlarda metaller ile reaksiyonlarından elde edilmektedir. Arduengo 1991' de ilk serbest karbeni sentezledikten sonra geçiş metalleri ve baş grup elementleri ile basit koordinasyon yapan bir seri kompleks elde etmiştir [29]. Herrmann ise bu komplekslerin katalitik olarak uygulanabilirliğini ispatlayan ilk kişi olmuştur (1.11) [30].

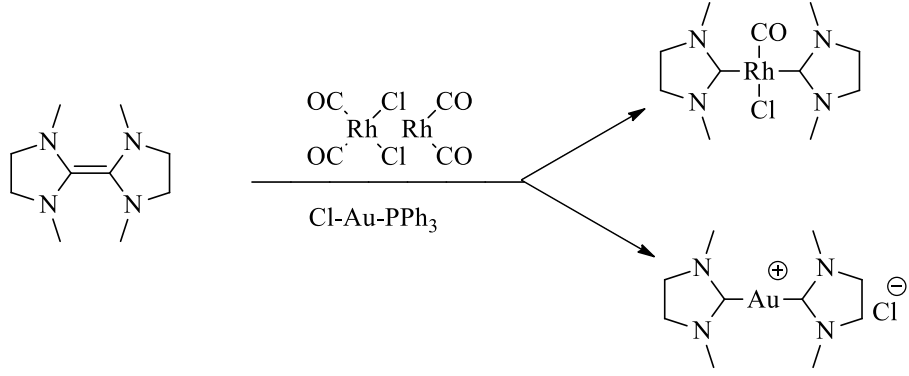


1.8.5. Elektronca zengin olefinin bölünmesi

Elektronca zengin olefinler (ezo) tanımlanınca akla entetraminler gelmektedir [31]. Bu bileşikler, N,N-dimetilformamit ve diaminlerin denge halindeki bir tepkimesi sonucu elde edilmiştir. Dengenin olefin yönüne geçmesini oluşturan dimetilanilin ve metanolün distilasyonu sağlamaktadır [32] (1.22).



Olefinler, alkil-, organosilil-, organogermanil- ve organohalojenürlerden halojenürün ayrılması sonucu oluşan radikallerin eşleşmesi ile olefinik yapıyı meydana getirir. Olefinler, di- μ -halojendimetal köprülerinin yarılmaması, nötral veya anyonik ligantlar varlığında NHC lerden veya terrahidroprolidiniliden geçiş metal komplekslerini oluşturabilmektedir (1.13).



B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, İ. Özdemir, B. Alıcı, H. Küçükbay, Y.Gök, N. Gürbüz, S. Demir tarafından yürütülmüş lisansüstü çalışmalar kapsamında yukarıda belirttiğimiz sentez yöntemleri kullanılarak çok sayıda metal-NHC kompleksi sentezlenmiştir [33-62].

1.9. NHC-Metal Komplekslerin Kullanıldıkları Tepkimeler

Metal komplekslerinin birçok özelliği, onların çeşitli katalitik reaksiyonda uygulama alanı bulmalarını sağlamıştır. Bu özelliklerden bazıları;

- Enerji ve atom ekonomisi
- Çevre dostu olması
- Yeni sentez metotlarının geliştirilmesinde güçlü stratejisi olması
- Organik tepkimelerde seçicilik sağlaması
- Organik tepkimeleri katalizlemeleri
- Kolay uygulanabilmesi
- Değerli kimyasallar, ilaç, kozmetik, polimer, moleküler materyaller alanında homojen katalizin büyük bir yenilik kazandırması

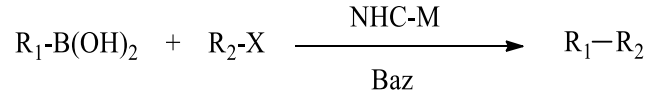
Bu metal kompleksleri kimya alanında, C-C ve C-N bağ oluşum tepkimeleri, furan sentezi, siklopropanasyon, olefin metatezi, hidroformilasyon, polimerizasyon, C-H bağ aktivasyonu ve hidrosilasyon gibi homojen katalizi ilgilendiren birçok uygulama alanı bulunmaktadır.

1.9.1. C-C Bağ oluşum tepkimeleri

Katalitik C-C bağ oluşum tepkimelerinde Pd-NHC kompleksleri diğer kompleksler ile karşılaştırıldığında en büyük başarıyı sergilediği görülmektedir [63,64]. Şekil 1.5’de C-C bağ oluşum tepkimeleri gösterilmektedir.

1.9.1.1. Suzuki Miyaura C-C çapraz eşleşme tepkimeleri

Aril veya vinil boronik asitler ile aril, alkil veya vinil halojenürlerin palladyum katalizörlüğünde vermiş olduğu C-C eşleşme tepkimesine Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimesi denilmektedir (1.14).



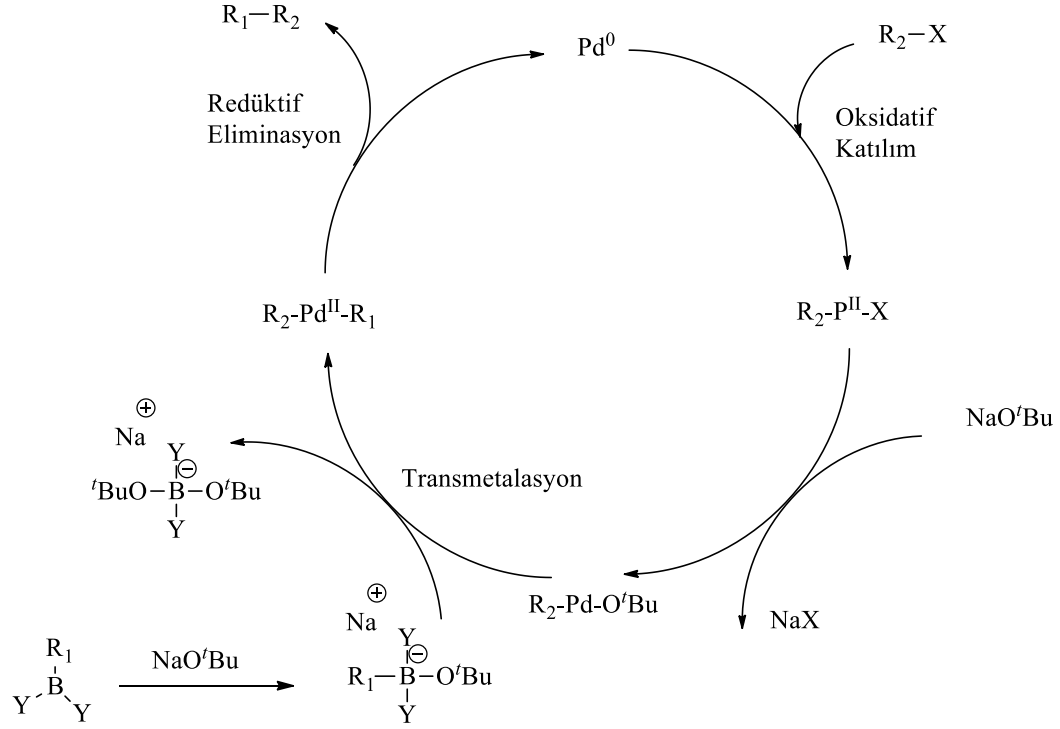
R_1 = Aril, Vinil

R_2 = Aril, Vinil, Alkil

X= Halojenür, triflat, vs..

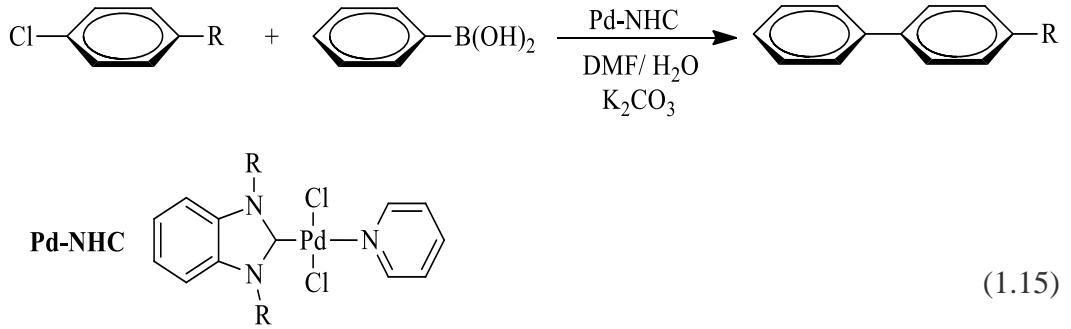
(1.14)

Bu eşleşme tepkimesinin geliştirilmesi ile bilhassa suyun çözen olarak kullanılması ile toksik olan birçok kimyasalın kullanımı azalmıştır. [65]. Şema 1.3’te Suzuki tepkimesine ait çapraz eşleşme mekanizması gösterilmektedir.



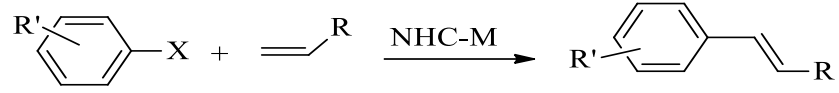
Şema 1.3. Suzuki tepkimesine ait çapraz eşleşme mekanizması

Özdemir ve arkadaşları NHC-Pd-Piridin içeren komplekslerinin Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimesindeki katalitik aktivitelerini incelemişler ve %55-99 arasında değişen verimler elde etmişlerdir (1.15) [66].

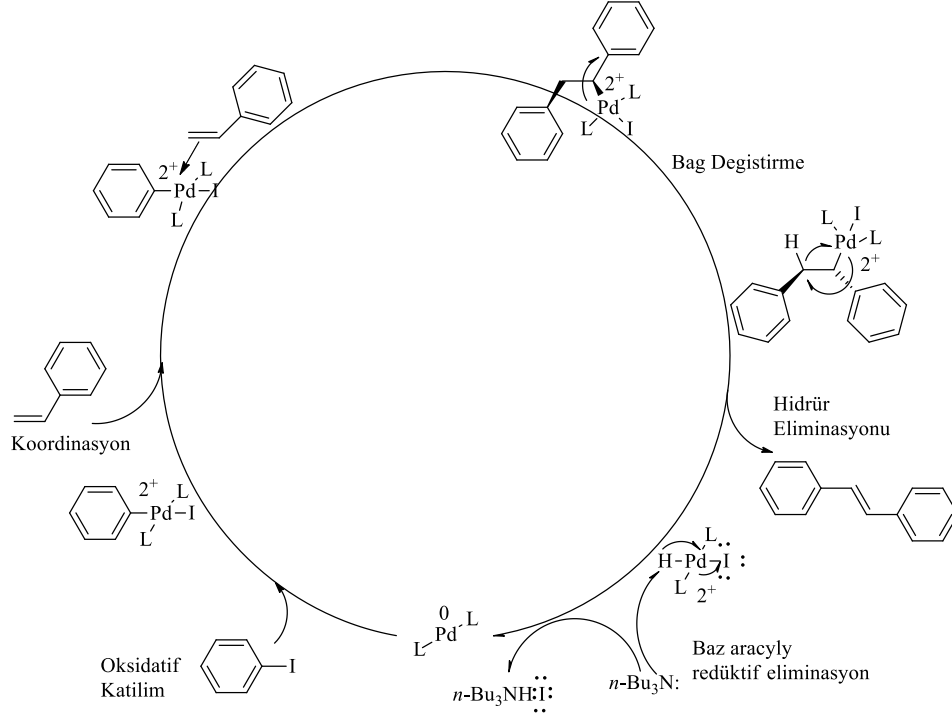


1.9.1.2. Mizoroki-Heck C-C çapraz eşleşme tepkimeleri

Aromatik veya alifatik halojenürlerin fonksiyonel grup taşımayan bir olefin ile palladyum katalizörlüğünde gerçekleştirmiş olduğu bir C-C çapraz eşleşme tepkimesidir (1.16). Bu tepkime birçok yeni ve önemli kimyasalın sentezlenmesi ve ilaç kimyası alanındaki sentez prosedürlerinde kullanılmaları sebebiyle oldukça önemli bir yere sahiptir.

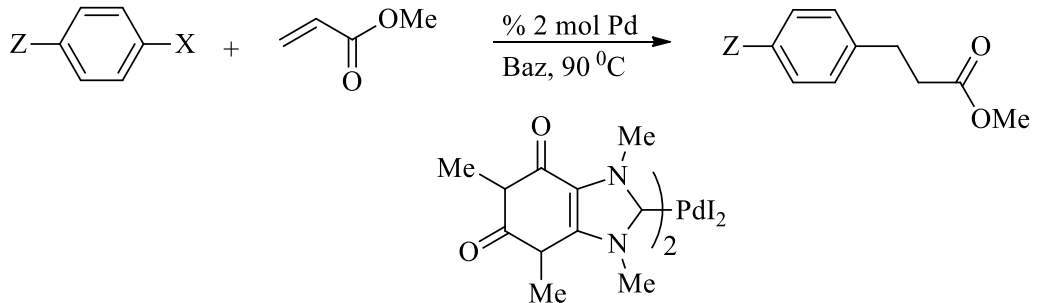


(1.16)



Şema 1.4. Mizoroki-Heck tepkimesine ait çapraz eşleşme mekanizması

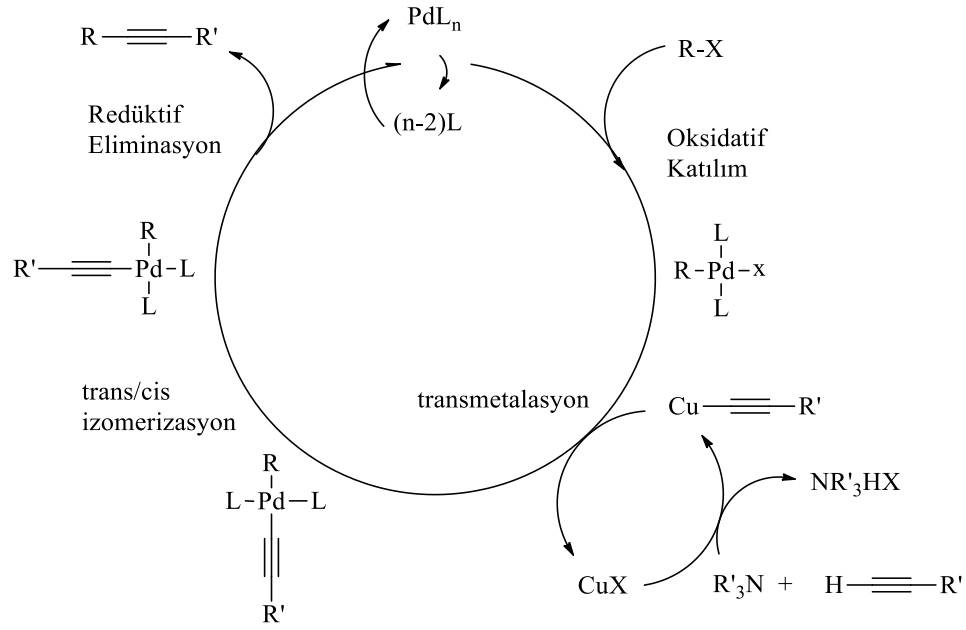
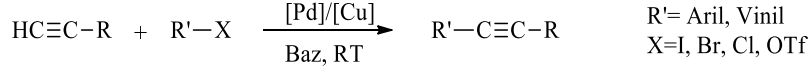
Lo ve arkadaşları bis-Pd-NHC kompleksinin Heck tepkimesindeki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir [67] (1.16).



(1.16)

1.9.1.3. Sonogashira C-C çapraz eşleşme tepkimeleri

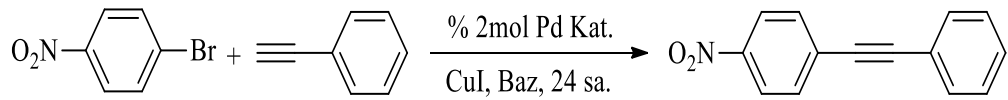
Palladyum ve bakır katalizörlüğünde doymamış hidrokarbonların aril veya alkil halojenürlerle vermiş olduğu eşleşme tepkimesidir (1.17).



(1.17)

Şema 1.5. Sonogashira tepkimesine ait çapraz eşleşme mekanizma

Lo ve arkadaşları sentezlediği bis-Pd-NHC komplekslerini Sonogashira tepkimesinde başarı ile kullanmışlardır [67] (1.18).



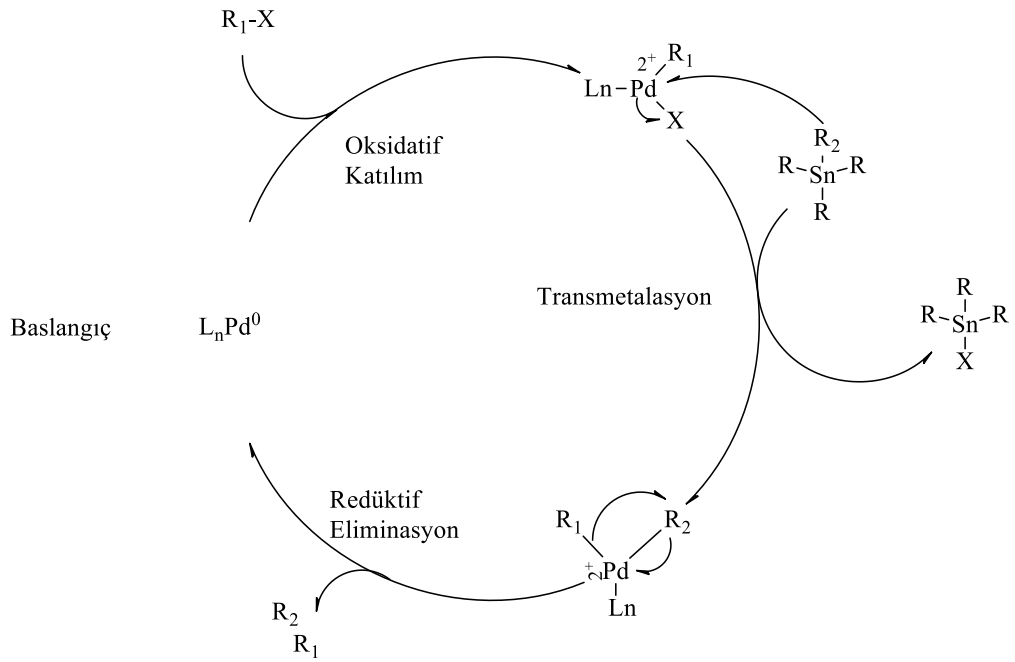
(1.18)

1.9.1.4. Stille eşleşme tepkimesi

Palladyum katalizörlüğünde sp^3 hibriti yapmış organik bir halojenürle bir organokalay bileşiğinin vermiş olduğu eşleşme tepkimesidir (1.19).

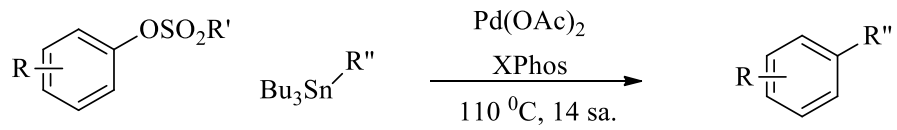


Bu tepkimede normal halojenürlerin olabileceği gibi triflat gibi psedohalojenürler de tepkime şartlarının oluşmasını sağlamaktadır. Simetrik olmayan biarillerin sentezinde kullanılan tepkimelerden biridir. Kalayın yüksek toksisiteye sahip olmasından dolayı bu tepkime fazla tercih edilmemektedir.

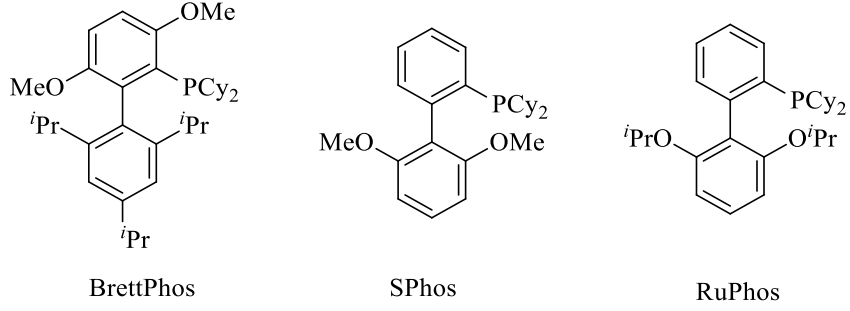


Şema 1.6. Stille tepkimesine ait eşleşme mekanizması

Stephen ve arkadaşları arilsülfonatlar ile XPhos (2-Disklofosfino-2',4',6'-triizopropilbifenil) varlığında Pd katalizörlüğünde Stille eşleşme tepkimesini başarı ile gerçekleştirmişlerdir [68] (1.20).

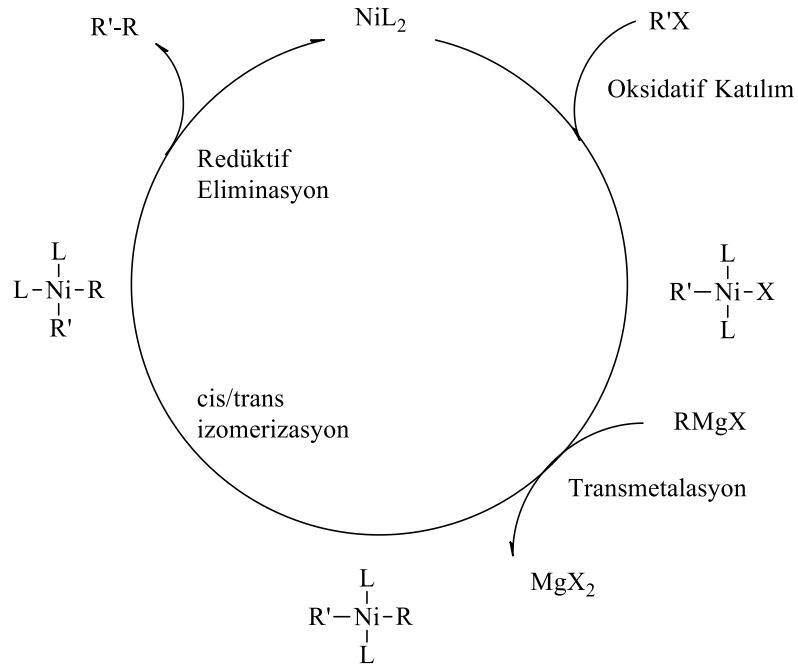
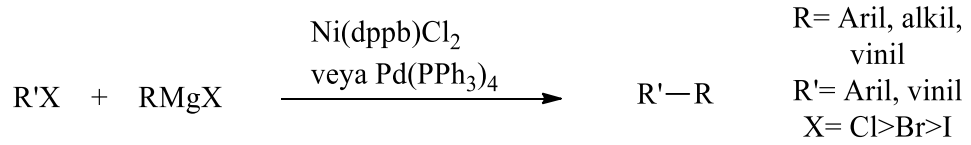


(1.20)



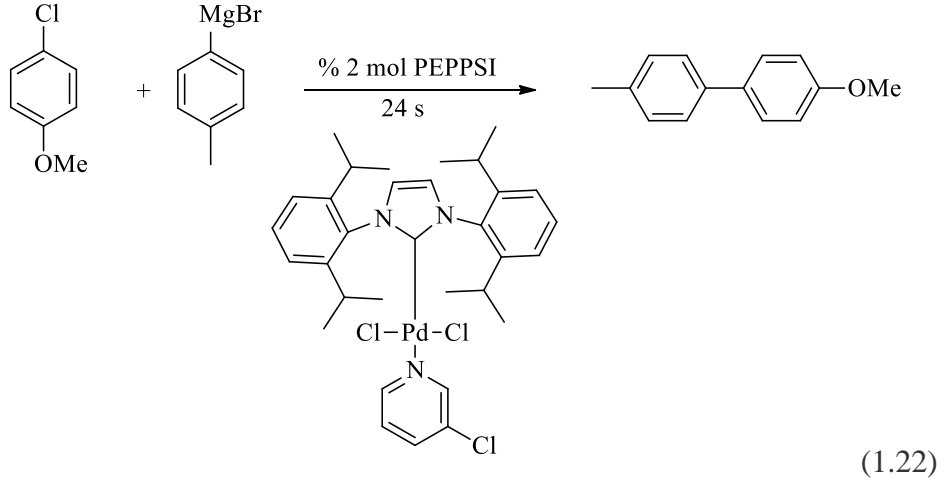
1.9.1.5. Kumada–Tamao–Corriu Eşleşme Tepkimesi

Nikel veya palladyum katalizörlüğünde alkil, vinil ve aril Grignard bileşiklerinin, vinil veya aril halojenürler ile vermiş olduğu tepkimedir (1.21). Simetrik olmayan biarillerin sentezlenmesinde düşük maliyetlerden dolayı tercih edilmektedir. Sanayide birçok alanda oldukça fazla kullanılmaktadır.



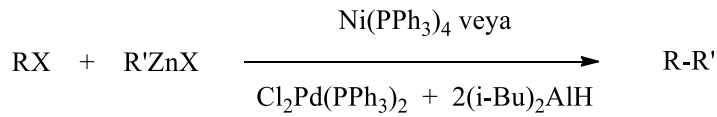
Şema 1.7. Kumada tepkimesi ait eşleşme mekanizması

Valente ve arkadaşları PEPPSI yapısına sahip palladyum komplekslerinin Kumada tepkimesindeki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir [69] (1.22).



1.9.1.6. Negishi eşleşme tepkimesi

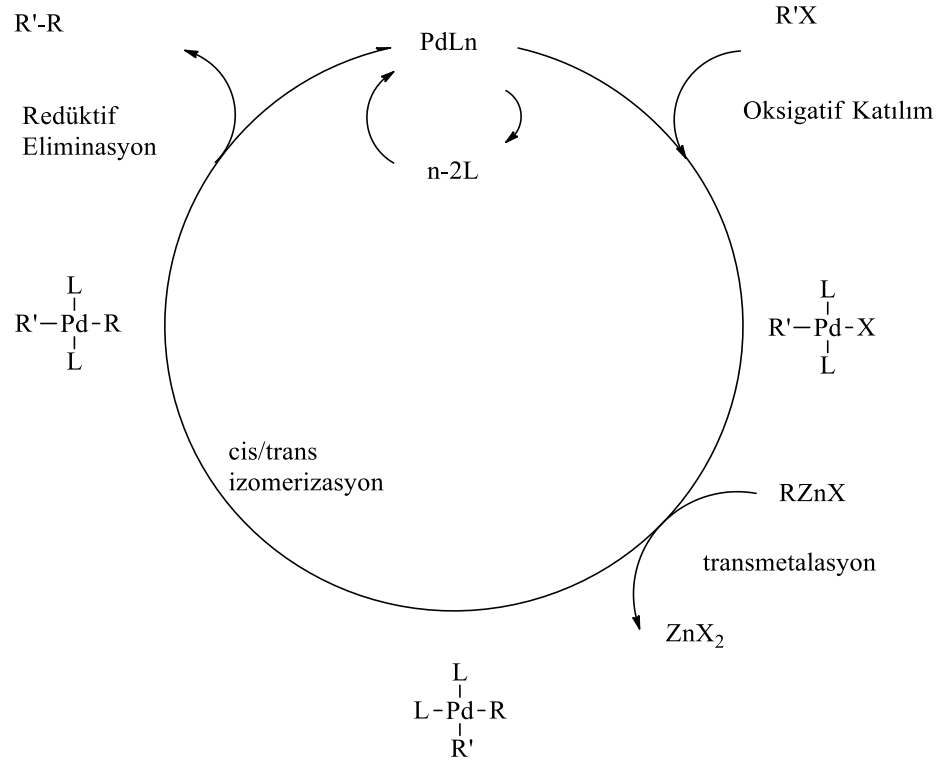
Palladyum ya da nikel katalizörlüğünde organoçinko bileşiklerinin organik halojenürler ile vermiş olduğu tepkimedir (1.23). Grignard reaktiflerine nazaran daha aktif olmalarına karşın, suya ve oksijene karşı hassastırlar.



R=Alkenil, Aril, Allil, Benzil, Proparjil

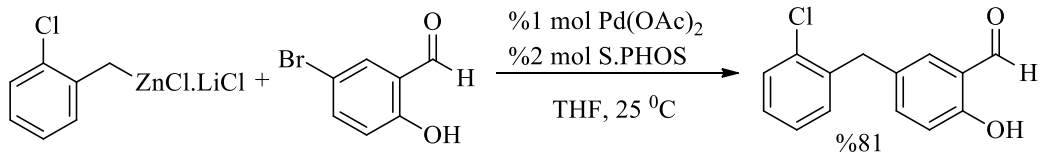
R'= Alkenil, Aril, Allil, Benzil, Alkil

(1.23)



Şema 1.8. Negishi tepkimesine ait eşleşme mekanizması

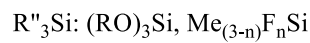
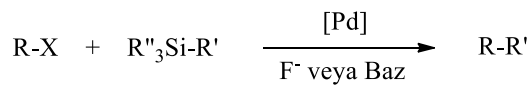
Knochel ve ekibi palladyum katalizörlüğünde ılımlı koşullar altında yüksek verimle bu tepkimeyi gerçekleştirmişlerdir [70] (1.24).



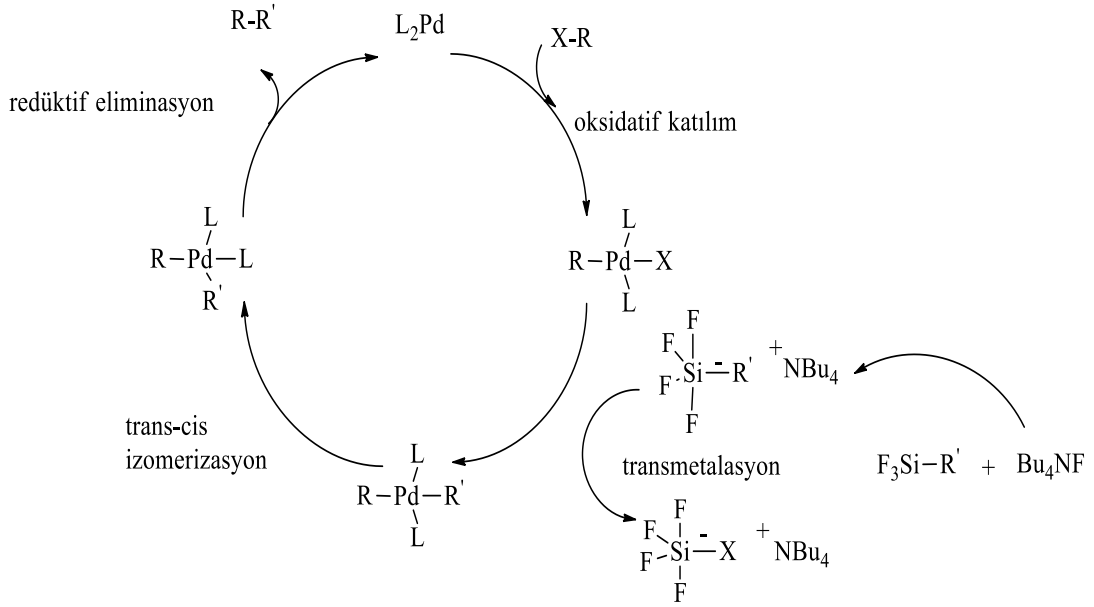
(1.24)

1.9.1.7. Hiyama Eşleşme Tepkimesi

Pd veya Ni katalizörlüğünde bir organosilan ile organik halojenürün eşleşme tepkimesidir (1.25).

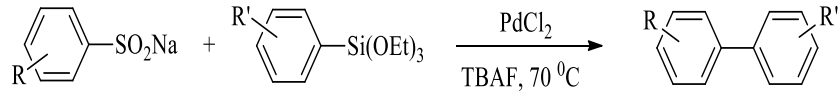


(1.25)



Şema 1.9. Hiyama eşleşmesi için eşleşme mekanizması

$PdCl_2$ katalizörlüğünde Chenze Qi ve ekibi, organosilanlarla aren sülfonatların tepkimesini incelemiştir [71] (1.26).

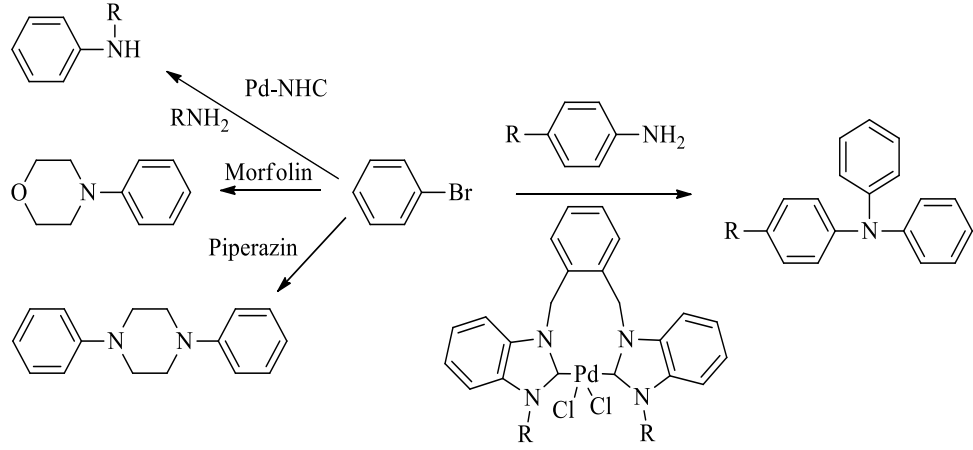


(1.26)

1.9.2. Aminasyon (C-N) tepkimesi

Yapısında azot içeren bileşikler biyoloji, farmakoloji ve materyal alanlarının ilgisini oldukça çekmektedir. Palladyum katalizli C-N eşleşme tepkimelerinin çok yönlülüğü azot içeren bileşiklerin sentezinde önem arz etmektedir. Elektrofiller arasında aril halojenürlerin oldukça ucuz ve geniş bir alanda uygulanabilmeleri göze çarpmaktadır [72] Fosfin ligantları daha fazla aktivite göstermelerine rağmen pahalı, toksik ve havaya hassas olmasından ötürü aminasyon tepkimelerinde havaya ve ısıya daha kararlı olan NHC içeren palladyum komplekslerinin sentezi üzerine yoğunlaşmaktadır [73].

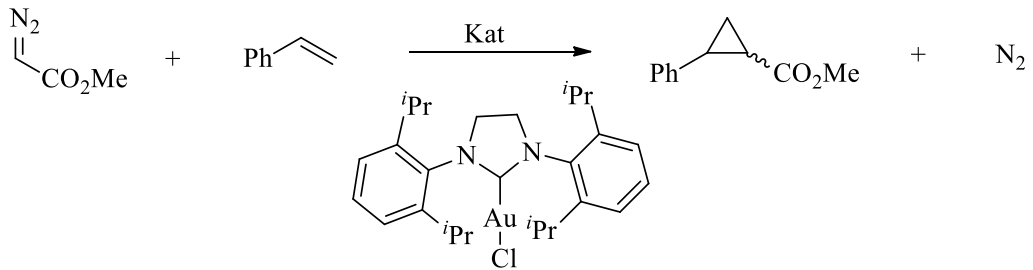
Özdemir ve grubu tarafından bidentat palladyum kompleksleri sentezlenerek aminasyon tepkimesindeki katalitik aktiviteleri incelenmiştir [74] (1.27).



(1.27)

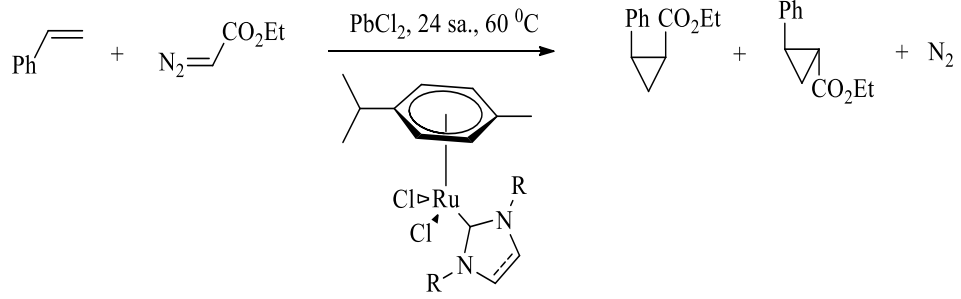
1.9.3. Olefinik siklopropanasyon

Siklopropanasyon ile elde edilen ürünler modern kimyada oldukça değerlidir. Birçok alanda uygulama alanı bulmuştur. Özellikle biyolojik bazı malzemelerin yapısında bulunmaktadır. Bu sebepten dolayı birçok sentez yöntemi geliştirilmiştir. Olefinlerin metal katalizli intermoleküler siklopropanasyonu güvenli bir şekilde geçiş metal karben kompleksleri (Cu, Pd, Ni ve Rh) diazo bileşikleri ile gerçekleşmektedir. Yapısında kiral ligantlar bulunduran kompleksler kullanıldığında enantiyoseçicilik sağlanması büyük zenginlik kazandırmaktadır [75]. Prieto ve arkadaşları altın katalizli olefinik siklopropanasyonu yüksek verimle elde etmeyi başarmışlardır [76] (1.28).



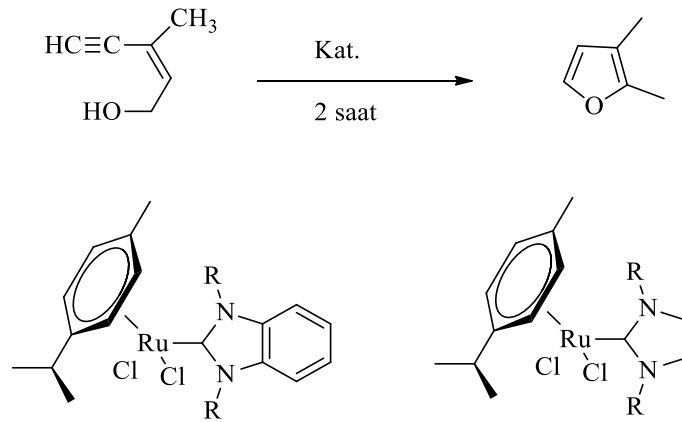
(1.28)

Tudose ve arkadaşları tarafından sentezlenen Ru-NHC kompleksinin olefinik siklopropanasyondaki aktivitesi incelenmiştir [77] (1.29).



1.9.4. Furan Sentezi

Çetinkaya ve arkadaşları tarafından imidazolidin-2-iliden ve benzimidazolidin-2-iliden çekirdeği içeren Ru-NHC kompleksleri sentezlenerek bu komplekslere yeni bir katalitik uygulama alanı oluşturulmuştur (1.29). (Z)-3-metil-pent-en-4-in-1-ol'ü 3,3-dimetilfurana dönüştürmeyi başarmışlardır [78].

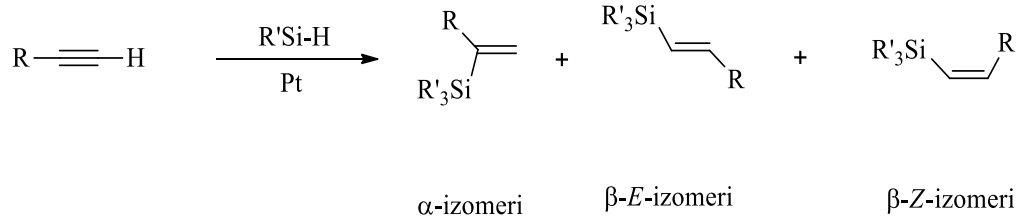


1.9.5. Hidrosilasyon

Alken ve alkinlerin hidrosilasyonu alken ve alkin silanların sentezlenmesi için oldukça önemli bir katalitik prosestir. Bu proses nükleofilik çapraz eşleşme tepkimesinde ya da aldehit, keton ve alkollerin stokiometrik organik dönüşümlerinde kullanılan bir prosestir. Hidrosilasyon genellikle silisyum içeren polimer türevlerinin sentezinde kullanılmaktadır. Si-H bağı oldukça tepkindir. Çoklu

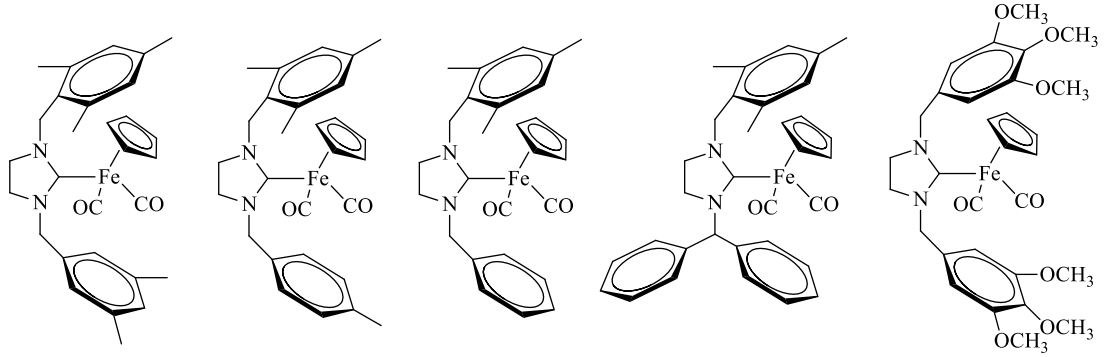
bağlara katılabilme özelliğinden dolayı organosilanların kimyasında hidrosilasyon oldukça önemli bir yere sahiptir.

Karstedt'in sentezlemiş olduğu $[Pt_2(\text{divinil-disiloksan})_3]$ kompleksinin hidrosilasyon tepkimesinde istenmeyen izomerlerinde oluşmasına sebep olduğu görülmüştür. Markovnikov katılımı sonucu α -izomeri oluşmakta anti-Markovnikov katılımı ile de β -izomerleri oluşmaktadır (1.30).

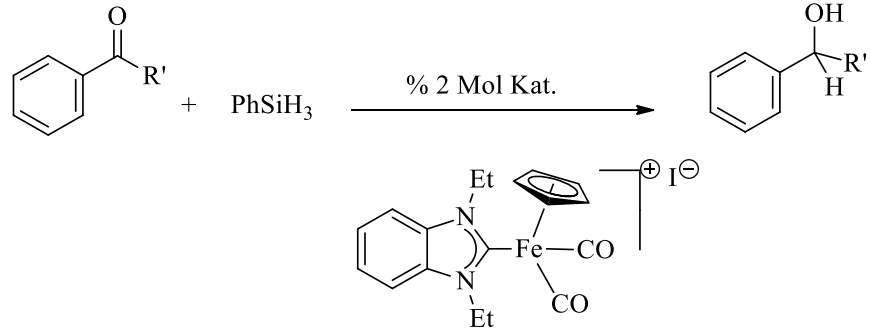


(1.31)

Özdemir ve grubu çeşitli Fe-NHC kompleksleri sentezlemişler ve bu komplekslerin hidrosilasyon tepkimelerindeki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir [79] (Şekil 1.9).



D. Kumar ve arkadaşları NHC ve Cp ligantlarını bir arada bulunduran katyonik demir (II) komplekslerini sentezleyerek karbonil bileşiklerinin hidrosilasyonundaki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir [80] (1.31).

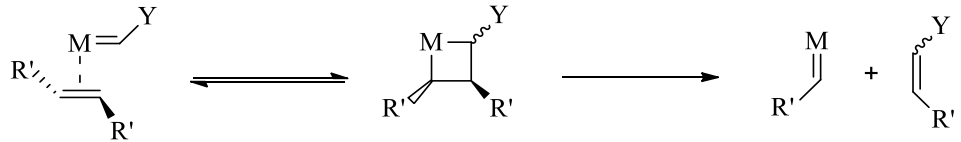


(1.31)

1.9.6. Olefin Metatezi

İki farklı türden olefinin sübstitüentlerinin yer değiştirmesi durumuna olefin metatezi denilmektedir (1.32). Olefin metatezi hem popüler hem de kullanılış bir yöntemdir. Bir geçiş metal karben katalizörlüğü varlığında olefinik çift bağın etrafındaki grupların yer değiştirmesi sonucunda:

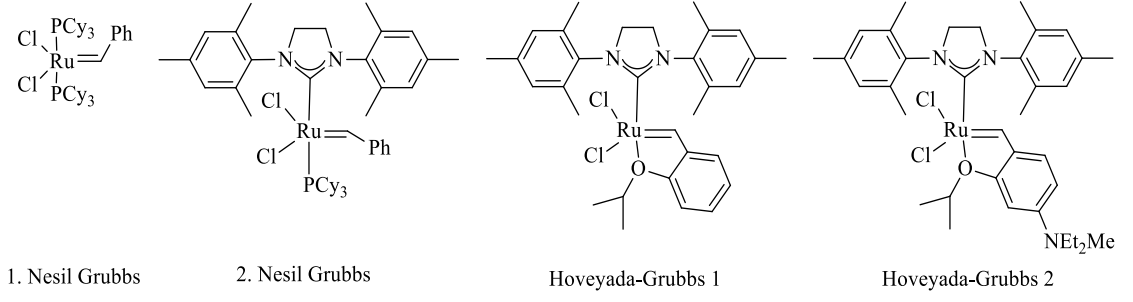
- Çapraz Metatez [CM]
- Halka Kapanma Metatezi [RCM]
- Halka Açılma Metatezi (Polimerizasyonu) [ROM(P)]
- Asiklik Dienlerin Metatez Polimerizasyonu [ADMP] oluşmaktadır.
-



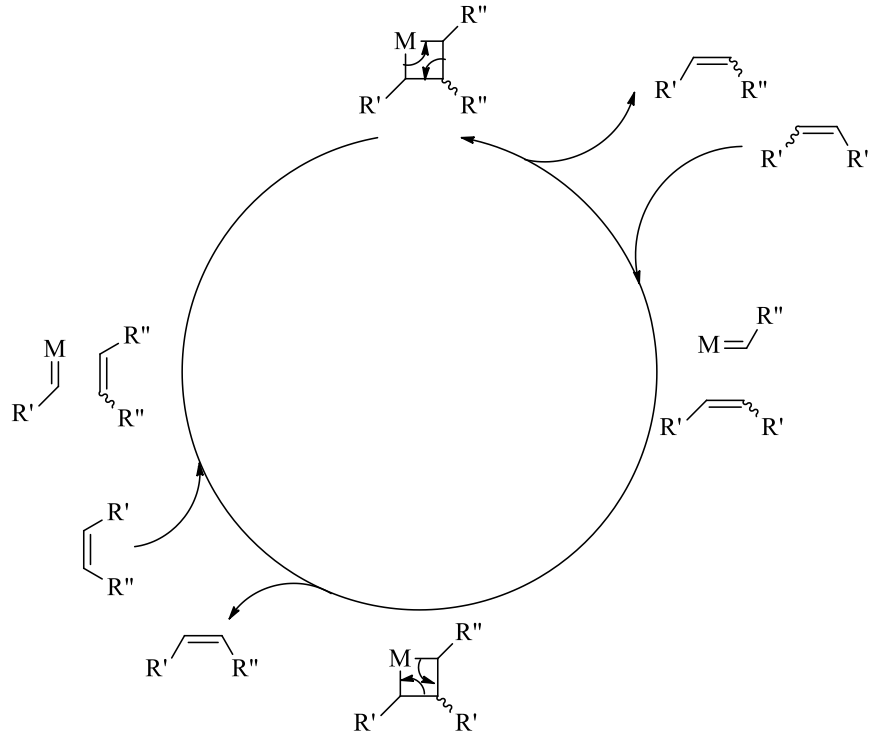
(1.32)

Reaktif olmayan gruplar ile oldukça reaktif çoğu fonksiyonel grupların yer değiştirmesi olefin metatezinin güçlü başarısı sonucunda meydana gelmektedir. Bazı katalizörler ile oda sıcaklığında sulu ortamda fonksiyonel grup içeren başlangıç maddeleri sentezlenebilmektedir [81]. Buda ticari anlamda oldukça büyük bir başarı kabul edilmektedir.

Olefin metatezinde kullanılan bazı kompleksler şekil 1.5'te verilmiştir.



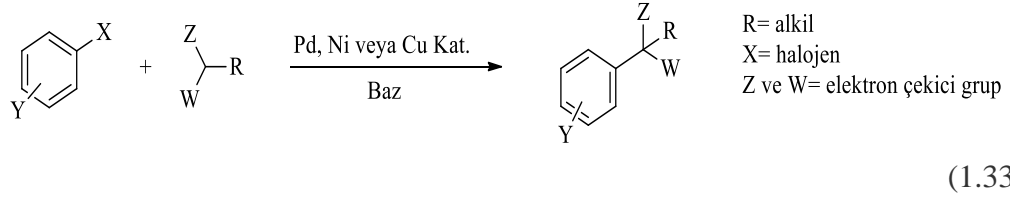
Şekil 1.5. Olefin metatezinde kullanılan bazı kompleksler



Şema 1.10. Olefin metatezi için önerilen mekanizma

1.9.7. Arilasyon

Aril halojenürler veya psedohalojenürlerin alkil metalleri ile geçiş metal katalizli çapraz eşleşme tepkimesi sonucunda Csp^3-Csp^2 bağ oluşumu son on yılda güçlü bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır (1.33) [82].

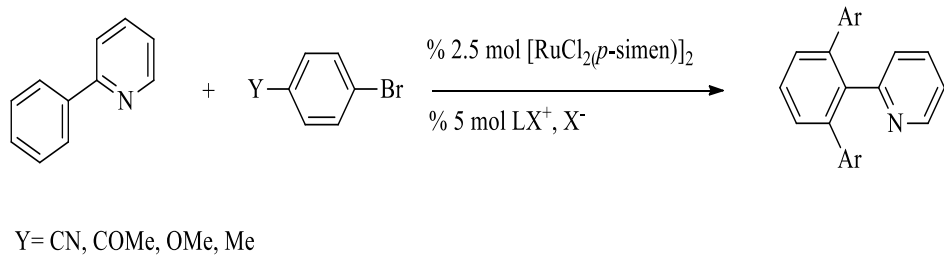


Bununla birlikte Pd ve Ni katalizörlerinde dikkat edilmesi gereken önemli bir nokta Csp^3-Csp^2 bağ oluşumunda çapraz eşleşme maddeleri olan arilmetal ve haloalkil bileşiğindeki hidrojen atomunun eksikliğidir. Fakat son birkaç yıldır literatürde geçiş metal katalizörlüğünde aril metallerin fonksiyonize alkilhalojenürler (hidrojen atomu içeren R-halokarboniller veya R-bromosülfonlar) ile verdiği çapraz eşleşme tepkimesi görülmektedir [83]. Son yıllarda Pd, Ni, Rh, Fe, V, Co ve Cu katalizli çapraz eşleşme tepkimesi, hidrojen atomu taşıyan alkil halojenürler ile başarılı bir şekilde gerçekleştirilmektedir [84].

Katalitik sistem ve deney şartları değiştirilerek regiosellektif R-aril bileşiklerinin sentezi geçiş metal katalizörlüğünde gerçekleştirilmektedir. Direkt arilasyonda karbonil bileşikleri yapısında silil enol eterler, ketonların enol eterleri, silil keton asetal, aril halojenür ve pseudohalojenürleri bulunduruyor ise ortamda elektrofil gibi davrandığı görülmektedir.

Stokiyometrik miktarlarda organometale gerek duyulmadan kimyasal seçicilik, değerli kimyasalların yüksek verimli sentezi, farmasötik kimyasalların, biyoaktif doğal ürünlerin ve birçok ürünün sentezi arilasyon ile deneysel olarak basit bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir.

Özdemir ve arkadaşları sentezledikleri tuzların $[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$ varlığında in situ olarak 2-fenilpridinin arilasyonundaki katalitik aktivitelerini incelemiştir [85] (1.34).



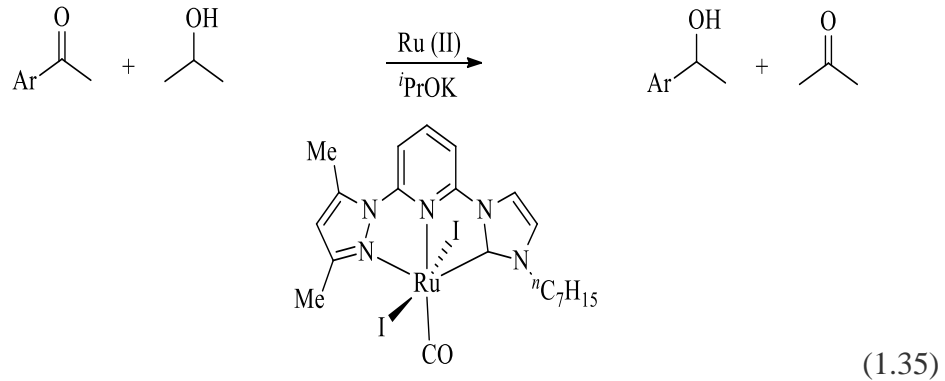
(1.34)

1.9.8. Hidrojenasyon

Hidrojenasyon doğal ve organik bileşiklerin sentezinde kritik bir basamak ve endüstriyel olarak çok önemli bir prosestir. Hidrojen transferinde homojen katalizör olarak Rh (Wilkinson Katalizörü), Ir (Crabtree Katalizörü ve Vaska Katalizörü), Ru ve Os katalizörleri ((RuClH(PPh₃)₃, RuH(CO)(PPh₃)₃, RuClH(CO)(PCy₃)₂, OsClH(CO)(Pi-Pr₃)₂) kullanılması ile gerçekleştirilmektedir.

Hidrojenasyonda NHC ligantları fosfin ligantlarının yerine kullanılabilir. Homojen katalizde yapıda fosfin yerine NHC ligantlarının bulunması sistemi termal yönden daha kararlı yapar ve katalitik aktivite daha yüksektir [86].

Fanlong ve arkadaşları tarafından piridil destekli pirazol NHC Rutenyum kompleksleri sentezlenmiş ve hidrojen transferindeki katalitik aktiviteleri incelenmiştir [87] (1.35).



1.9.9. Borilasyon Reaksiyonu

Borilasyon reaksiyonu, bromoaril türevlerinin bis(pinakolato)diboran varlığındaki katalitik dönüşümünde Ni-NHC komplekslerinin kullanılması organik sentezde, özellikle Suzuki Miyaura Çapraz Eşleşme Reaksiyonlarına nazaran daha az kullanılmasına rağmen günden güne yaygınlaşmaktadır. Bu bağlamda nikel katalizörleri, Corriu-Kumada eşleşmesi, [88] Suzuki Miyaura Çapraz Eşleşmesi gibi Çeşitli C-C çapraz Eşleşme Reaksiyonlarında Pd emsallerine göre daha az popülerdir [89].

Bu pespektifte, daha önceki çalışmalar organohalojenür türlerinin borilasyon reaksiyonları için kullanılan nikel katalizörleri uygun kullanım alanı sağlamaktadır. 2011 de Hartwig, 2012 de Takaya, 2013 de Chow ve ekibi Nikel –NHC komplekslerini borilasyon reaksiyonunda kullanmışlardır.

Darcel ve ekibi ise diğer imidazol analoglarına göre daha az kullanılmış olmasından dolayı 1,2,4-triazol temelli NHC ligandlarını bu reaksiyonda kullanmayı tercih etmişlerdir [90].

1.10. Nikel N-heterosiklik karben kompleksleri

Ni katalizöründe son yıllarda görülen gelişmeler, birçok katalitik dönüşümün keşfedilmesine ve bu metalin kullanılabilirliğine yol açmıştır [91]. Yapılan son çalışmalarda türdeşi Pd ile karşılaştırıldığında nikelin süpriz bir şekilde müthiş bir başarı gösterdiği görülmüştür [92].

Son 10 yılda diğer metallerin doğal rezervlerinin azalması ve fiyatlarının birhayli yükselmesi sonucunda ucuz ve çevre dostu meteryallerin kullanıldığı katalitik reaksiyonlar önemli bir çalışma alanı haline gelmiştir. Bu problem global olarak 2 sonucu doğurmuştur: bunlardan birincisi metalsiz organik katalitik reaksiyonlar geliştirmek, ikincisi ise ucuz ve çevre dostu metal, genellikle de 1. Sıra geçiş metalleri temeline dayanan katalitik reaksiyonlar kullanmak. Bu ikinci yöntem Mayıs 2014 de Avrupa Komisyonu tarafından ‘homojen kataliz daha çevreci, ucuz 1. sıra geçiş metalleri ile geliştirilmek zorundadır’ şeklinde açıkça ifade edilmiştir [93]. Zorlayıcı ekonomik ve çevresel talepler, Fe, Cu, Ni gibi daha çevreci metallerin kullanılması ile ilgili araştırmaların artmasına sebep olmuştur.

Bu katalitik özelliğe ek olarak nikelin ucuz olması bir bütün olarak kataliz için ideal uygunlukta olduğunu göstermektedir. Ekonomik açıdan baktığımızda, diğer d¹⁰ metallerine göre mol başına 1€ fiyatıyla Ni; Pd ve Pt in 1.2 € ve 7.9 € dan daha yüksek olan fiyatlarına göre daha ucuzdur. Nikelin katalizör olarak ilk kullanımı Sabatier tarafından heterojen Ranney Nikelinin kullanılmasıyla ilk olefinlerin hidrojenasyonunda kullanılmıştır ve bu çalışma 1992 yılında kendisine Nobel Ödülü

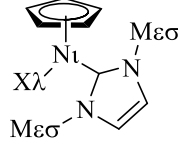
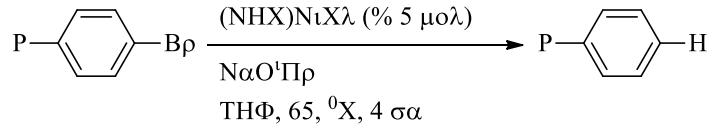
kazandırmıştır. Homojen katalizde, karbonilasyon, polimerizasyon, çapraz eşleşme reaksiyonu, karboksilasyon, vs. gibi alanlarda nikel katalizörünün kullanılması hızla artmaktadır [94]. [(NHC)Ni] tip katalitik sistemlerinin aynı zamanda siklo katılım, aril aminasyon, çapraz eşleşme reaksiyonları(Kumada, Suzuki...) gibi organik dönüşümlerde kullanıldığı bilinmektedir [95]. CpNi(NHC) kompleksleri de bu alanlar da katalizör olarak kullanılmaktadır.

‘Ni etkisinin’ 1950 lerin ortasında Ziegler ve Holzkamp tarafından keşfedilmesiyle [96], bu konudaki araştırmalarda ve Ni komplekslerinin katalizinde patlama yaşanmasına vesile olmuştur.

En eski çalışma Wilke ve arkadaşları tarafından Ni(0) kompleksleri özellikle de [Ni(cod)₂] ve [Ni(C₂H₄)₃] gibi alkenlerle ilgili olan kompleksleri ve bunların fosfin türevleri üzerine uygulanarak yapılmış ve bu çalışmaların birçoğu Wilke ve Jolly tarafından elegant bir şekilde özetlenmiştir [97].

2014 de Tasker ve ekibinin yaptığı bir çalışmada, homojen katalizdeki ilerlemenin ucuz bir metal olan Ni (molar olarak Ni fiyatı, Pd dan % 0.05, Pt den % 0.01 daha ucuz) ile öne çıktığını vurgulanmıştır [98]. Ayrıca aynı çalışmada Ni için, ‘katalitik çevrimde Ni(0)/Ni(II) ve aynı zamanda Ni(I)/Ni(III) dönüşümünü içeren birkaç oksidasyon basamağına kolayca ulaşabilen katalizde yaygın olarak kullanılan bir metaldir’ şeklinde bahsedilmiştir. Pd kimyasıyla (Pd(I)/Pd(III) dönüşümü) olan bu tezatlık Ni in yaygın olarak kullanılmasını sağlamıştır.

Fort nikel(II) ve imidazolyum klorür katalizörlüğünde in situ olarak α -hidrojen içeren alkoksitler varlığında aril halojenürlerin indirgenmesini çalışmıştır [99]. Nolan ve arkadaşları aren oluşumuna öncülük eden debromasyon reaksiyonunu CpNi(NHC)Cl komplekslerini kullanarak incelemişlerdir [100].

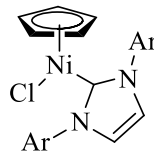
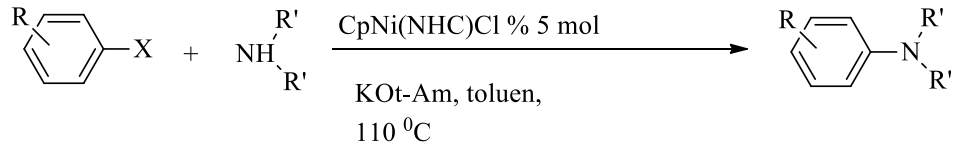


Kumar ve ekibi homojen katalizdeki başarısı sebebiyle yaygın olarak kullanılan NHC ligandlarını nikelin katalitik potansiyelini araştırmak için kullanmışlardır [101, 102]. Bu bağlamda aktive edilmiş olefinlerin hidroaminasyon reaksiyonlarında nikel-NHC komplekslerinin Pd analoglarına olan üstünlüklerini incelemişlerdir [103].

Ayrıca Darcel ve ekibi 2009 da imidazol temelli amido fonksiyonize NHC ligandları varlığında, baz kullanılmaksızın yapılan Michael katılma reaksiyonlarının bifonksiyonel katalizinde Gerçekleştirmek üzere yeni nikel –NHC kompleksleri tasarlamışlardır [104].

Aynı ekip 2012 de aldehit, keton ve iminlerin ılımlı koşullar altında gerçekleştirilen katalitik hidrosilasyonunda yarı sandviç nikel –NHC komplekslerinin reaktivitelerini incelemişlerdir [105].

Nolan ve ekibi CpNi(NHC)Cl tip komplekslerin (1-2-3) aril halojenürlerin morfolin ile animasyon reaksiyonunda etkin bir katalizör olduklarını göstermişler ve % 80-98 arasında verim kaydetmişlerdir [106].

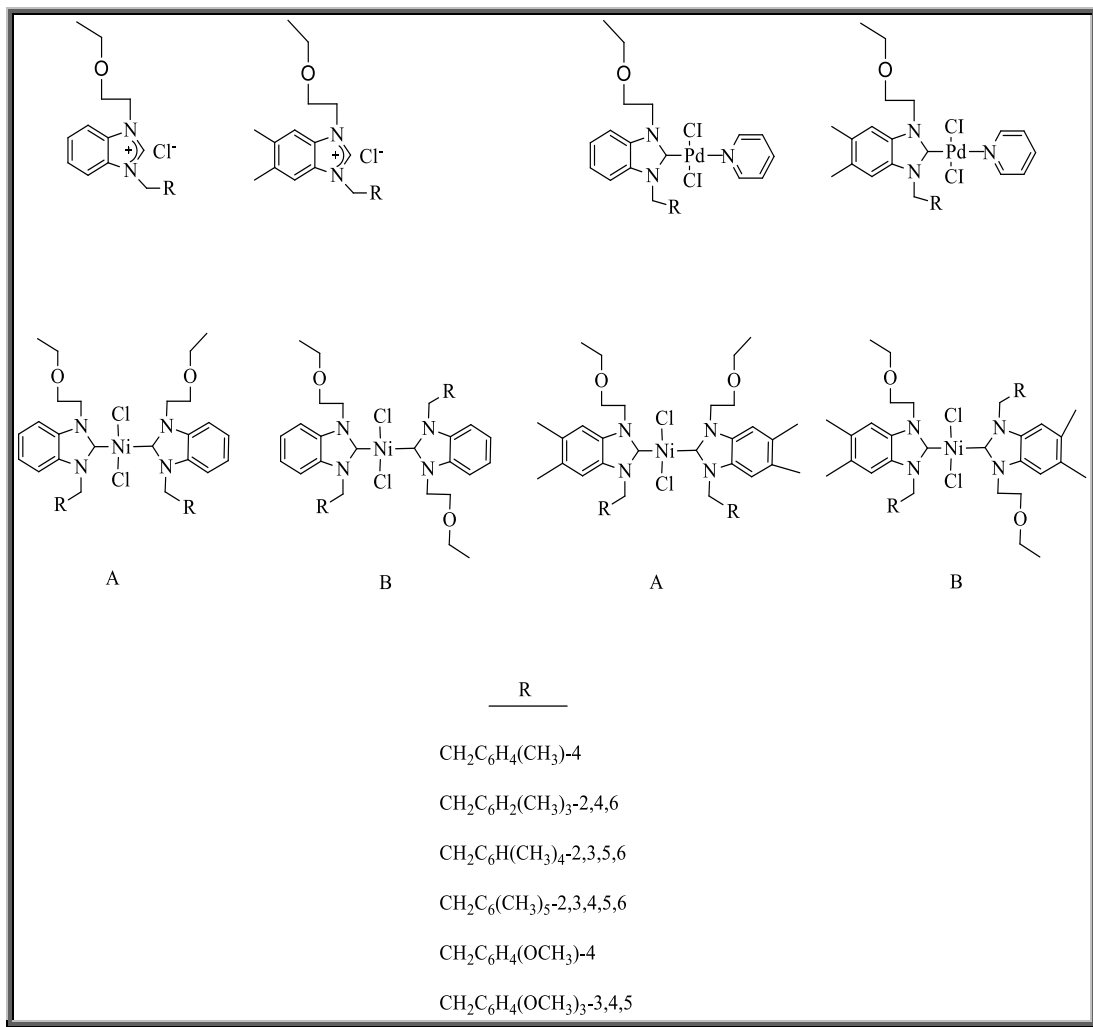


1.11. Çalışmanın Amacı

Geçiş metal katalizli organik tepkimeler akademik ve endüstriyel açıdan oldukça önemlidir. Yeni bağların oluşumunu içeren bu tepkimelerden elde edilen ürünler; doğal ve farmasötik ürünler ile organik foto-elektronik materyallerin sentezinde önemli bir rol oynamıştır. NHC'ler oksidatif katılım basamağını kolaylaştıran elektron sunma özelliği ve redüktif eliminasyon basamağına yardımcı olan ligant hacmi gibi özellikleri modifiye edilebilmesi bakımından önemli bir ligant grubudur.

Biaril yapısı doğal bileşikler, polimerler, farmasötik özelliğe sahip bileşikler, sıvı kristaller ve ligant olarak organometalik kimyada geniş bir aralıkta yer almaktadır. Bu bileşiklerin sentezinde genellikle palladyum ve rutenyum fosfin kompleksleri kullanılmaktadır. Fakat metal-fosfin bağları oksidasyon şartlarında ve yüksek sıcaklıkta kararlı değildir. Oysa NHC kompleksleri yüksek sıcaklıklarda ve oksidasyon şartlarında fosfin komplekslerine göre daha kararlıdır. Fark edilen bu özellik, son yıllarda karbenlere önemli bir uygulama olanağı sağlamıştır.

Bu çalışmanın amacı öncelikle fonksiyonel özelliğe sahip *N*-heterosiklik karben öncüllerini sentezleyerek, palladyum, nikel bileşikleriyle etkileştirip NHC komplekslerini hazırlamak veya bu öncüllerle karbenleri tepkime ortamında oluşturarak bunların C-C, C-heteroatom bağ oluşumu tepkimelerindeki katalitik özelliklerini incelemektir. Tez kapsamında sentezlenen karben öncülleri (LHX) ve komplekslerinin karakterizasyonları ¹H NMR, ¹³C NMR, X-Ray ve mikroanaliz teknikleri ile yapılmıştır.



2. MATERYAL VE YÖNTEM

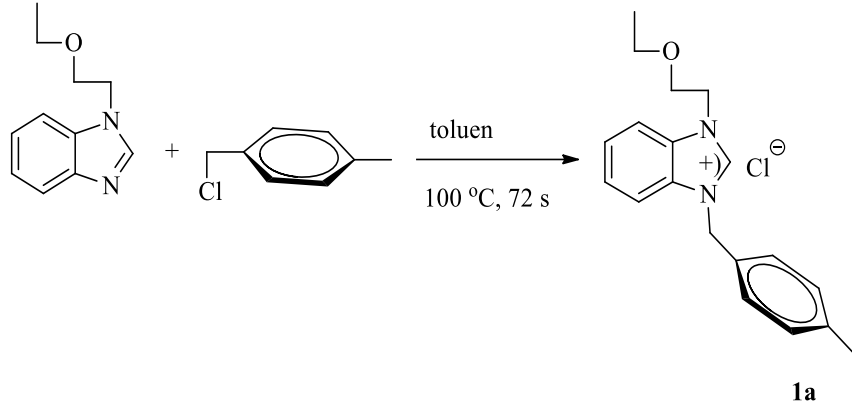
Sentezlenen maddeler havanın nemine ve oksijenine karşı hassas oldukları için tüm deneyler inert atmosfer ortamında gerçekleştirildi. Tepkimelerde kullanılan cam malzemeler reaksiyondan evvel vakum altında ısıtıldı ve bu sayede içindeki hava ve nemden arındırılarak sonrasında argon gazıyla dolduruldu. Çözücüler ve reaktifler, kullanılmadan önce literatürde verilen yöntemler esas alınarak kurutulup inert ortamda saflaştırıldı,

Reaksiyonlarda kullanılan reaktiflerin bir kısmı laboratuvarımızda, bir kısmı Fransa Rennes 1 Üniversitesi Organometalik Kimya ve Kataliz Enstitüsü laboratuvarında sentezlenirken bir kısmı da ticari olarak satın alındı. Ticari olarak satın alınan reaktifler ve çözücüler: 2-etoksietil klorür, toluen, tetrahidrofuran (THF), dimetilformamit (DMF), diklorometan (DCM), dietil eter (Et₂O), siklopentilmetileter (CPME), asetonitril (CH₃CN), 2,4,6-trimetilbenzil klorür, 3,4,5-trimetoksibenzil klorür, 2,3,5,6-tetrametilbenzilklorür, 2,3,4,5,6-pentametilbenzil klorür, 4-metoksibenzil klorür, 4-metilbenzil klorür, 5,6-dimetil benzimidazol, Aldrich ve Merck firmaları aracılığıyla temin edilmiştir.

Karben öncülleri ve NHC-Ni komplekslerinin NMR spektrumları Fransa Rennes 1 Üniversitesi'nde diğer bileşikler ve NHC-Pd komplekslerinin NMR spektrumları ise Bruker Ultra Shield 300 MHz ve 600 MHz NMR' sinde İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda alındı. Erime noktaları elektrotermal erime noktası tayin cihazıyla belirlendi. Gaz kromatografisi analizleri Agilent 6890N Network GC System'de kolon uzunluğu 30 m, kolon çapı 0.32 mm, kolon dolgu büyüklüğü 0.25 µm ve sıcaklık aralığı 50 °C'den 300 °C'ye kadar olan HP-5 kolonu ile yapıldı. GC-MS analizleri Shimadzu GCMS-QP2010 Plus da HP-5 kolonu kullanılarak yapıldı.

2.1. Benzimidazolyum İçeren *N*-Heterosiklik Karben Tuzlarının Sentezi

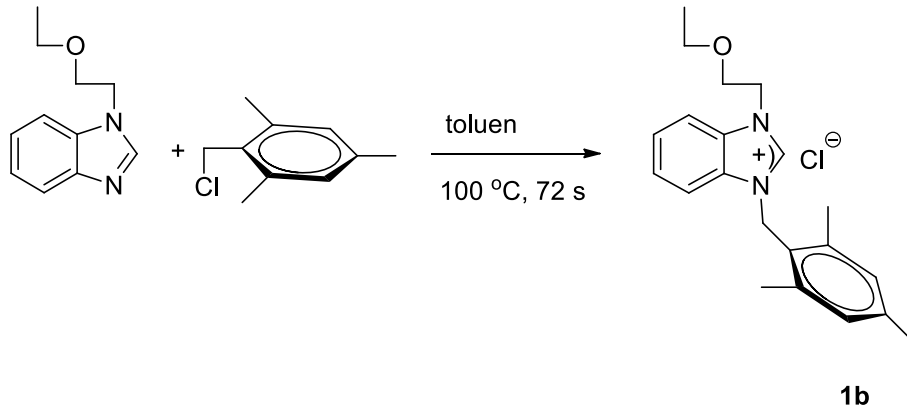
2.1.1. 1-(etoksietil)-3-(4-metilbenzil)- benzimidazolyum klorür **1a** Sentezi



1a Tuzu inert atmosfer altında, 1-(etoksietil)benzimidazolün (1.0 g, 5.26 mmol) toluendeki (10 mL) çözeltisine 4-metilbenzil klorür (0.89 g, 6.31 mmol) yavaşça ilave edildi ve karışım 1 saat oda sıcaklığında, 3 gün de 100 °C de yağ banyosunda ısıtıldı. Reaksiyon sonunda beyaz renkli katı bir ürün elde edildi. Oluşan ürün toluenle (3x10 mL) yıkanarak vakumda kurutuldu.

Verim: % 92 (1.63 g), e.n. 178-181 °C, Elementel Analizi C₁₉H₂₄N₂OCl: Hesaplanan C:68.67, H:7.29, N:8.44; Bulunan C:68.65, H:7.33, N:8.49

2.1.2. 1-(etoksietil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)-benzimidazolyum klorür **1b** Sentezi

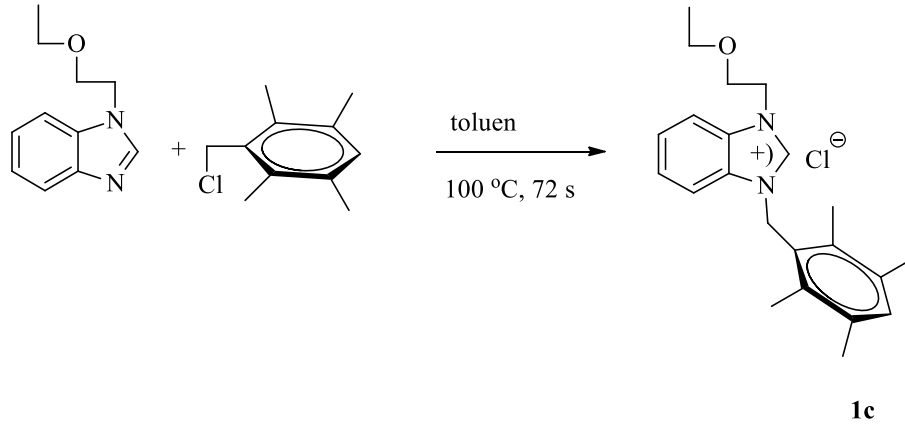


1b Tuzu 1-(etoksietil)benzimidazol (1.0 g, 5.26 mmol) ile 2,4,6-trimetilbenzil klorür (1.06 g, 6.31 mmol) etkileştirilerek **1a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi.

Reaksiyon sonunda beyaz renkli katı bir ürün elde edildi. Oluşan ürün toluenle (3x10 mL) yıkanarak vakumda kurutuldu.

Verim: % 84 (1.23 g), e.n. 197-200 °C, Elementel Analizi C₂₁H₂₈N₂OCl: Hesaplanan C:70.08, H:7.84, N:7.78; Bulunan C:70.03, H:7.88, N:7.79

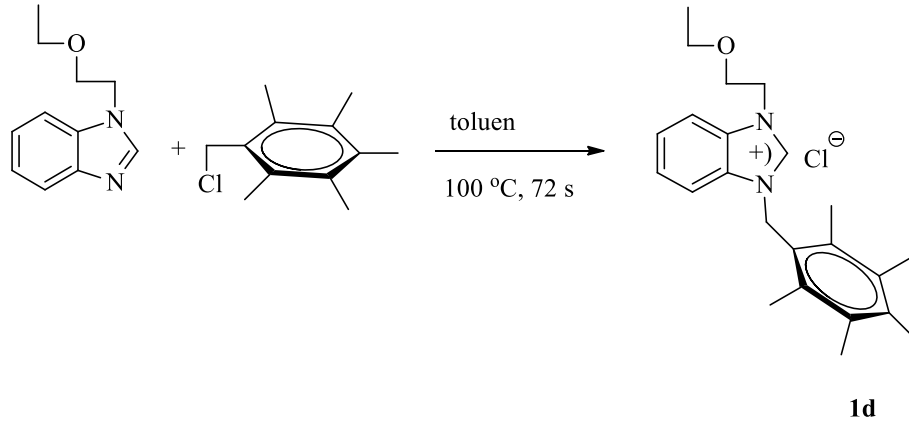
2.1.3. 1-(etoksietil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-benzimidazolyumklorür **1c** Sentezi



1c Tuzu 1-(etoksietil)benzimidazol (1.0 g, 5.26 mmol) ile 2,3,5,6-tetrametilbenzil klorür (1.154 g, 6.31 mmol) etkileştirilerek **1a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Reaksiyon sonunda beyaz renkli katı bir ürün elde edildi. Oluşan ürün toluenle (3x10 mL) yıkanarak vakumda kurutuldu.

Verim: % 83 (1.25 g), e.n. 199-201 °C, Elementel Analizi C₂₂H₃₀N₂OCl: Hesaplanan C:70.66, H:8.09, N:7.49; Bulunan C:70.69, H:8.07, N:7.47

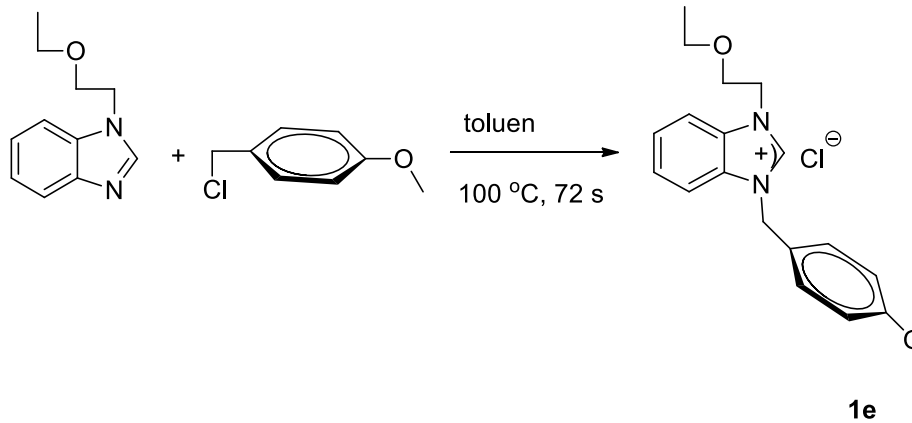
2.1.4. 1-(etoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-benzimidazolyum klorür 1d Sentezi



1d Tuzu 1-(etoksietil)benzimidazol (1.0 g, 1.0 mmol) ile 2,3,4,5,6-pentametilbenzil klorür (1.24 g, 1.2 mmol) etkileştirilerek **1a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Reaksiyon sonunda beyaz renkli katı bir ürün elde edildi. Oluşan ürün toluenle (3x10 mL) yıkanarak vakumda kurutuldu.

Verim: % 90 (1.22 g), e.n. 199-203 °C, Elementel Analizi C₂₃H₃₂N₂OCl: Hesaplanan C:71.20, H:8.31, N:7.22; Bulunan C:71.11, H:8.39, N:7.24

2.1.5. 1-(etoksietil)-3-(4-metoksibenzil)-benzimidazolyum klorür 1e Sentezi

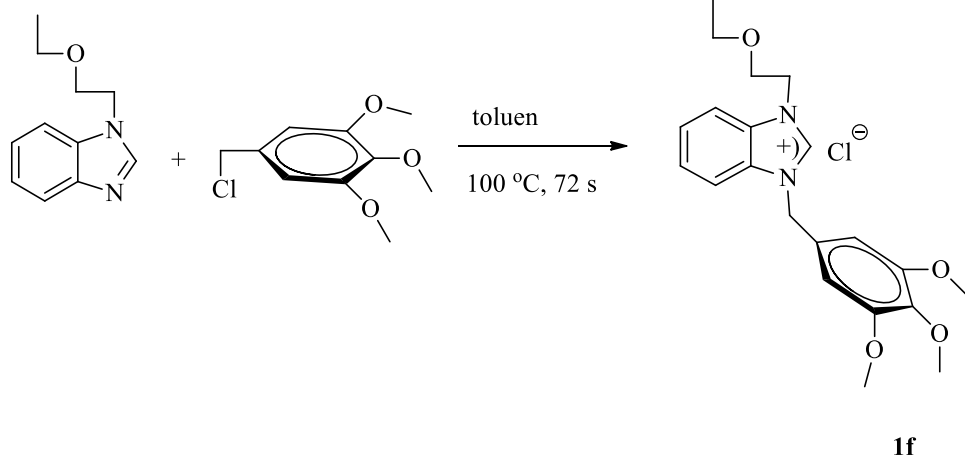


1e Tuzu 1-(etoksietil)benzimidazol (1.0 g, 5.26 mmol) ile 4-metoksibenzil klorür (0.99 g, 6.31 mmol) etkileştirilerek **1a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Reaksiyon sonunda beyaz renkli katı bir ürün elde edildi. Oluşan ürün toluenle (3x10 mL) yıkanarak vakumda kurutuldu.

Verim: % 92 (1.39 g), e.n. 188-191 °C, Elementel Analizi C₁₈H₂₃N₂O₂Cl:
Hesaplanan C:64.57, H:5.92, N:8.37; Bulunan C:64.51, H:5.97, N:8.38

2.1.6. 1-(etoksietil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)-benzimidazolyum klorür 1f

Sentezi

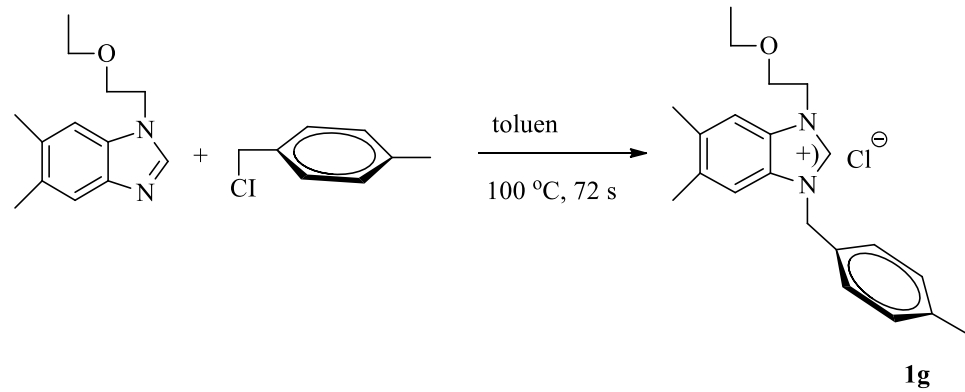


1f Tuzu, 1-(etoksietil)benzimidazol (1.0 g, 5.26 mmol) ile 3,4,5-trimetoksibenzil klorür (1.36 g, 6.31 mmol) etkileştirilerek **1a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Reaksiyon sonunda beyaz renkli katı bir ürün elde edildi. Oluşan ürün tolüenle (3x10 mL) yıkanarak vakumda kurutuldu.

Verim: % 78 (1.15 g), e.n. 201-203 °C, Elementel Analizi C₂₂H₃₃N₂O₄Cl:
Hesaplanan C:62.18, H:7.83, N:6.59; Bulunan C:62.14, H:7.88, N:6.58

2.1.7. 1-(etoksietil)-3-(4-metilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum klorür 1g

Sentezi

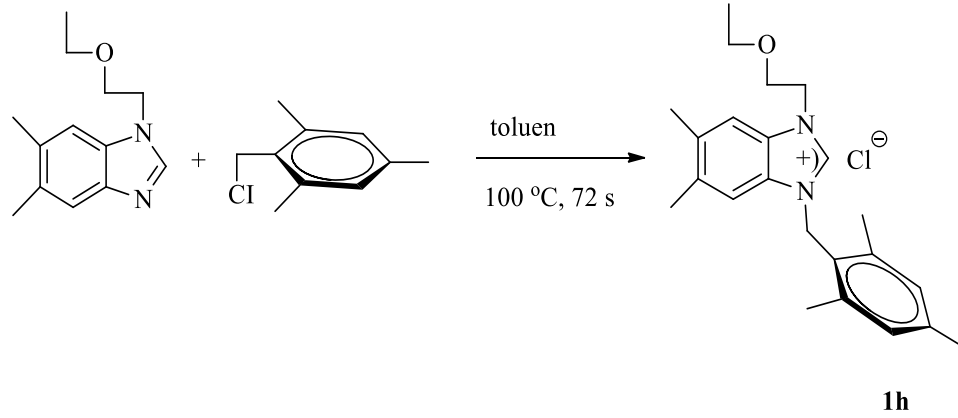


1g Tuzu 1-(etoksietil)5,6-dimetil benzimidazol (1.0 g, 4.587 mmol) ile 4-metilbenzil klorür (0.78 g, 5.504 mmol)) etkileştirilerek **1a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Reaksiyon sonunda beyaz renkli katı bir ürün elde edildi. Oluşan ürün tolüenle (3x10 mL) yıkanarak vakumda kurutuldu.

Verim: % 83 (1.39g), e.n.: 181-183 °C, Elementel Analizi C₂₁H₂₈N₂OCl: Hesaplanan C:70.08, H:7.84, N:7.78; Bulunan C:70.02, H:7.76, N:7.81

2.1.8. 1-(etoksietil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)-5,6-dimetil benzimidazolyum klorür

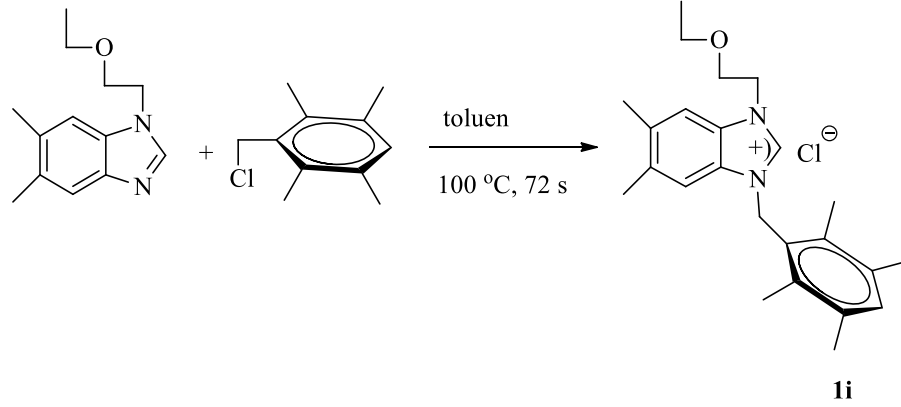
1h Sentezi



1h Tuzu 1-(etoksietil)5,6-dimetil benzimidazol (1.0 g, 4.587 mmol) ile 2,4,6-trimetilbenzil klorür (0.93 g, 5.504 mmol)) etkileştirilerek **1a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Reaksiyon sonunda beyaz renkli katı bir ürün elde edildi. Oluşan ürün tolüenle(3x10 mL) yıkanarak vakumda kurutuldu.

Verim: % 85 (1.41 g), e.n.: 195-198 °C, Elementel Analizi C₂₃H₃₂N₂OCl: Hesaplanan C:71.20, H:8.31, N:7.22; Bulunan C:71.32, H:8.28, N:7.10

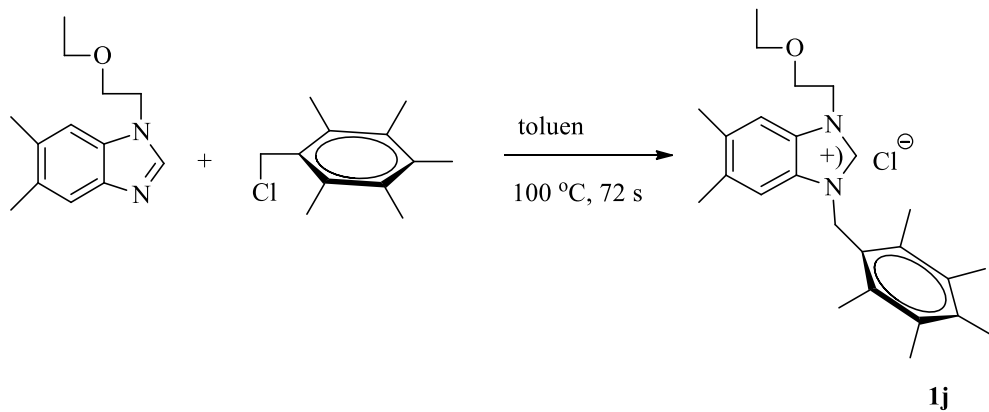
2.1.9. 1-(etoksietil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-5,6-dimetil benzimidazolyum klorür 1i Sentezi



1i Tuzu 1-(etoksietil)5,6-dimetil benzimidazol (1.0 g, 1.0 mmol) ile 2,3,5,6-tetrametilbenzil klorür (1.01 g, 1.2 mmol) etkileştirilerek **1a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Reaksiyon sonunda beyaz renkli katı bir ürün elde edildi. Oluşan ürün tolüenle (3x10 mL) yıkanarak vakumda kurutuldu.

Verim: % 86 (1.42 g), e.n. 201-203 °C, Elementel Analizi C₂₄H₃₄N₂OCl: Hesaplanan C:71.71, H:8.53, N:6.97; Bulunan C:71.53, H:8.55, N:7.12

2.1.10. 1-(etoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-5,6-dimetil benzimidazolyum klorür 1j Sentezi



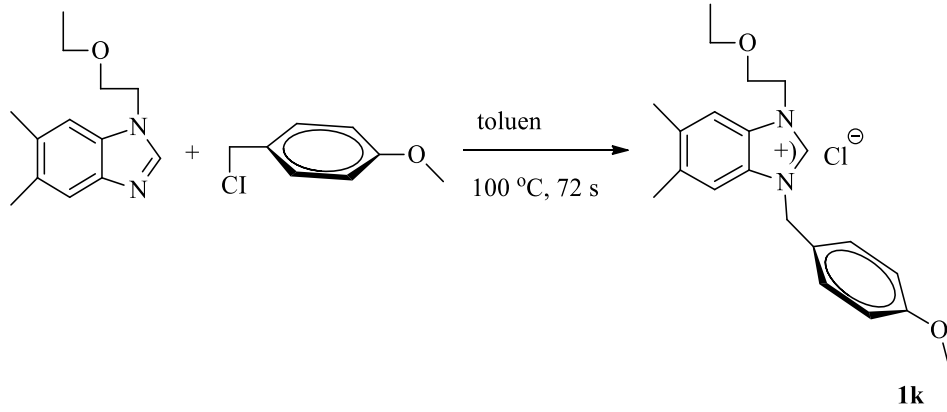
1j Tuzu 1-(etoksietil)5,6-dimetil benzimidazol (1.0 g, 4.587 mmol) ile 2,3,5,6-tetrametilbenzil klorür (1.08 g, 5.504 mmol) etkileştirilerek **1a** tuzuna benzer

yöntemle sentezlendi. Reaksiyon sonunda beyaz renkli katı bir ürün elde edildi. Oluşan ürün toluenle (3x10 mL) yıkanarak vakumda kurutuldu.

Verim: % 83 (1.38 g), e.n. 202-205 °C, Elementel Analizi C₁₉H₂₄N₂OCl: Hesaplanan C:72.18, H:8.72, N:6.73; Bulunan C:71.86, H:8.65, N:6.81

2.1.11. 1-(etoksietil)-3-(4-metoksibenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum klorür

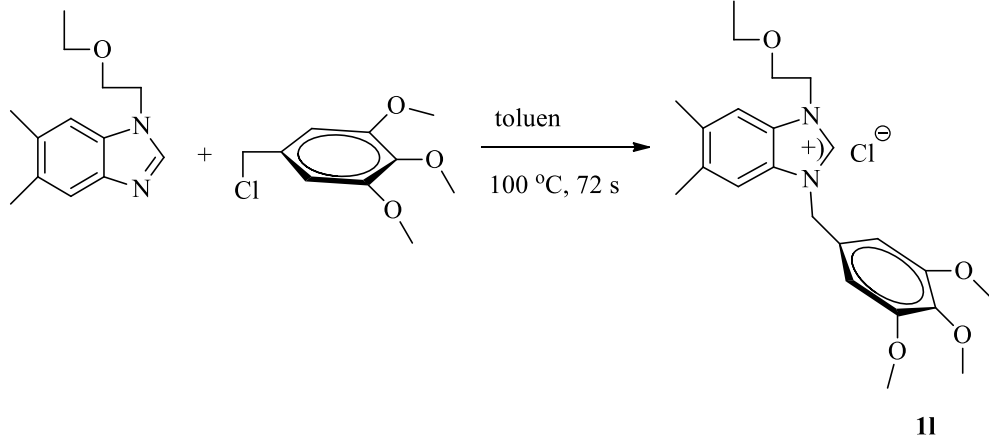
1k Sentezi



1k Tuzu 1-(etoksietil)5,6-dimetil benzimidazol (1.0 g, 4.587 mmol) ile 4-metoksibenzil klorür (0.86 g, 5.504 mmol) etkileştirilerek **1a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Reaksiyon sonunda beyaz renkli katı bir ürün elde edildi. Oluşan ürün toluenle (3x10 mL) yıkanarak vakumda kurutuldu.

Verim: % 80(1.26 g), e.n.: 197-200 °C, Elementel Analizi C₂₁H₂₈N₂O₂Cl: Hesaplanan C:67.10, H:7.51, N:7.45; Bulunan C:66.65, H:7.47, N:7.3

2.1.12. 1-(etoksietil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum klorür 1I Sentezi

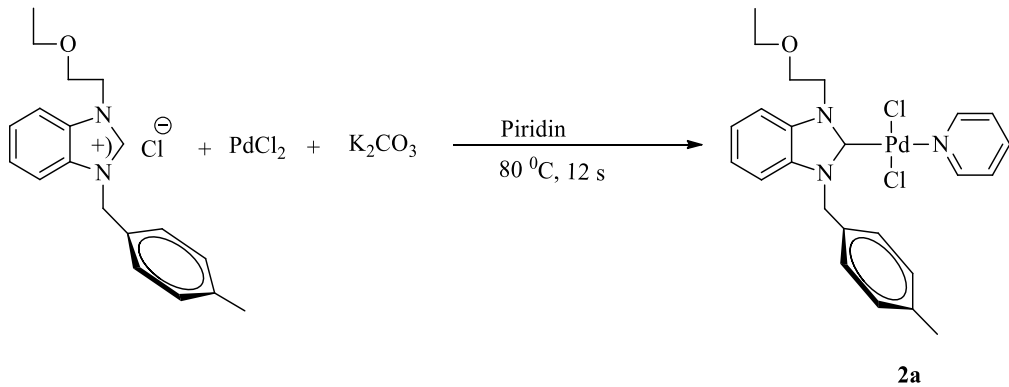


1I Tuzu 1-(etoksietil)5,6-dimetil benzimidazol (1.0 g, 5.26 mmol) ile 3,4,5-trimetoksibenzil klorür (1.19 g, 6.31 mmol) etkileştirilerek **1a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Reaksiyon sonunda beyaz renkli katı bir ürün elde edildi. Oluşan ürün toluenle (3x10 mL) yıkanarak vakumda kurutuldu.

Verim: % 86 (1.37 g), e.n. 202-205 °C, Elementel Analizi C₂₃H₃₂N₂O₄Cl: Hesaplanan C:63.37, H:7.40, N:6.43; Bulunan C:63.45, H:7.40, N:6.41

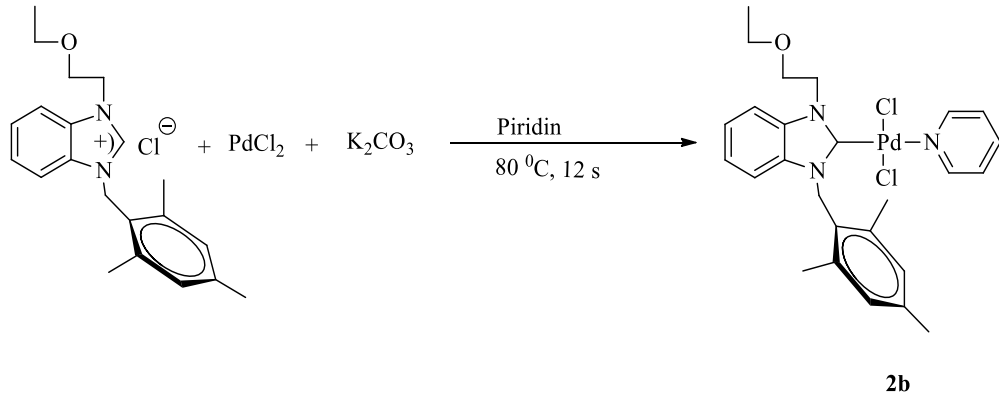
2.2. Pd-PEPPSİ tür N-Heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi

2.2.1. Dikloro[1-(etoksietil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden](piridin) palladyum (II), 2a sentezi



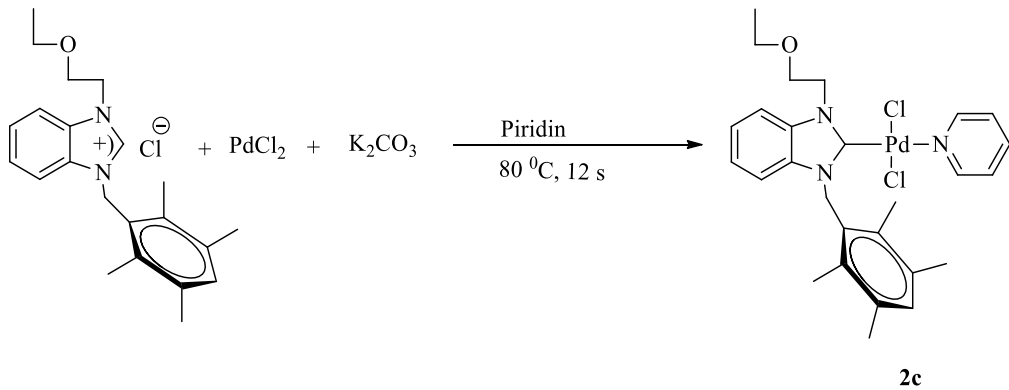
2a Kompleksi, 1-(etoksietil)-3-(4-metil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum klorür (165 mg, 1 mmol), PdCl₂ (90 mg, 1 mmol), K₂CO₃ (290 mg, 2 mmol) ve 3 mL piridin içerisinde 12 saat 80 °C de karıştırılarak ısıtıldı. Çözücü vakumda uzaklaştırıldıktan sonra üzerine diklorometan (10 mL) eklendi ve elde edilen sarı renkli katı kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırıldı.
Verim: % 66 (72 mg); e.n:196-198 °C

2.2.2. Dikloro[1-(etoksietil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden] (piridin)palladyum (II), 2b sentezi



2b Kompleksi, 1-(etoksietil)-3-(2,4,6-trimetil)-benzimidazolyum klorür (179 mg, 1 mmol), PdCl₂ (90 mg, 1 mmol), K₂CO₃ (290 mg, 2 mmol) ve 3 Ml piridin içerisinde etkileştirilmesiyle 2a kompleksine benzer yöntemle sentezlendi.
Verim: % 58 (81 g); e.n:199-201 °C

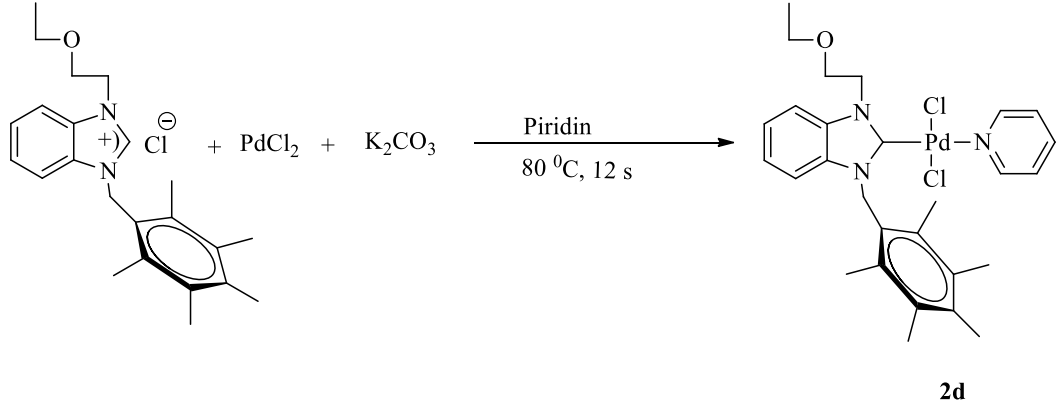
2.2.3. Dikloro[1-(etoksietil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazol-2-iliden] (piridin)palladyum (II), 2c sentezi



2c Kompleksi, 1-(etoksietil)-3-(2,3,5,6-tetrametil)-benzimidazolyum klorür (187 mg, 1 mmol), PdCl₂ (90 mg, 1 mmol), K₂CO₃ (290 mg, 2 mmol) ve 3 mL piridin içerisinde etkileştirilmesiyle **2a** kompleksine benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: % 62 (90 mg); e.n: 203 °C

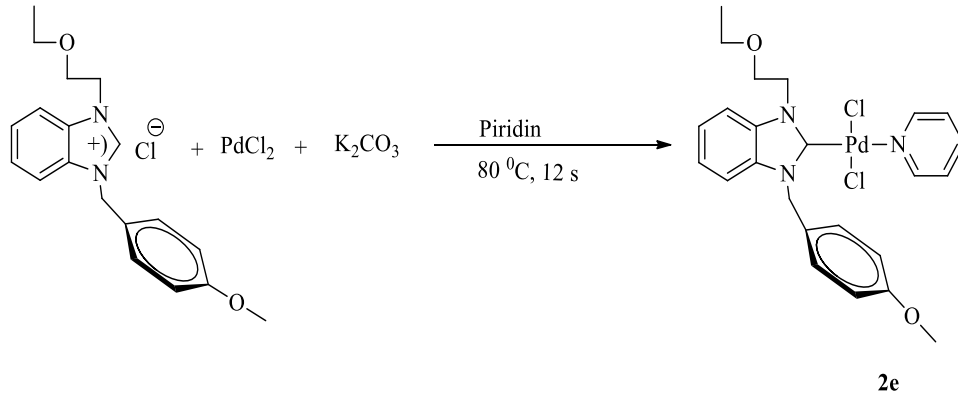
2.2.4. Dikloro[1-(etoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol-2-iliden] (piridin)palladyum (II), **2d** sentezi



2d Kompleksi, 1-(etoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametil)-benzimidazolyum klorür (194 mg, 1 mmol), PdCl₂ (90 mg, 1 mmol), K₂CO₃ (290 mg, 2 mmol) ve 3 mL piridin içerisinde etkileştirilmesiyle **2a** kompleksine benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: % 74 (86 mg); e.n:203-206 °C

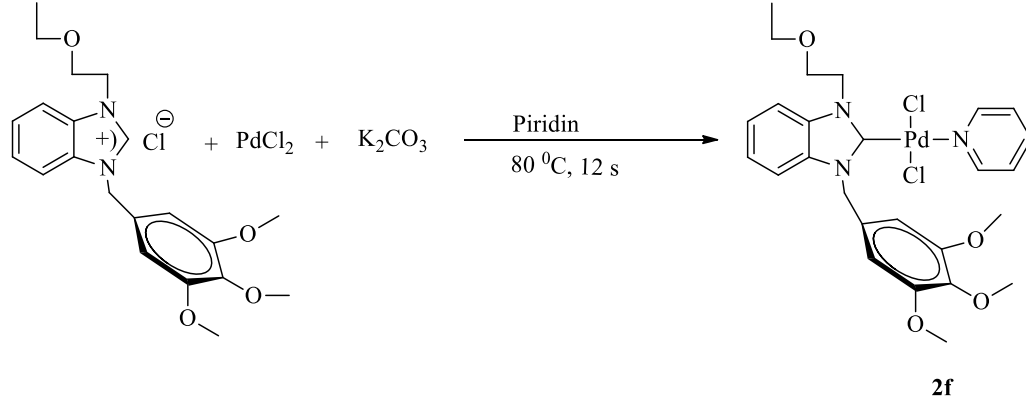
2.2.5. Dikloro[1-(etoksietil)-3-(4-metoksibenzil)benzimidazol-2-iliden](piridin) palladyum (II), **2e** sentezi



2e Kompleksi, 1-(etoksietil)-3-(4-metoksibenzil)-benzimidazolyum klorür (174 mg, 1 mmol), PdCl₂ (90 mg, 1 mmol), K₂CO₃ (290 mg, 2 mmol) ve 3mL piridin içerisinde etkileştirilmesiyle **2a** kompleksine benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: % 83 (122 mg); e.n: 197-200 °C

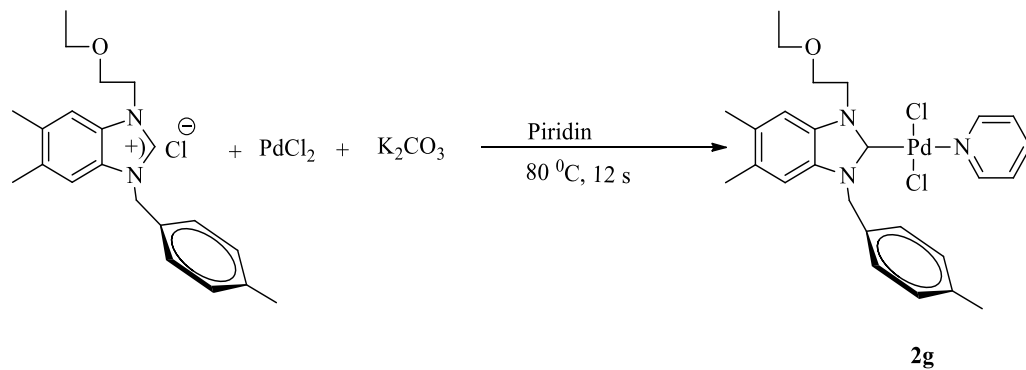
2.2.6. Dikloro[1-(etoksietil)-3-(*N*-3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol-2-iliden] (piridin) palladyum (II), **2f** sentezi



2f Kompleksi, 1-(etoksietil)-3-(3,4,5-trimetoksi)benzimidazolyum klorür (204 mg, 1 mmol), PdCl₂ (90 mg, 1 mmol), K₂CO₃ (290 mg, 2 mmol) ve 3 mL piridin içerisinde etkileştirilmesiyle **2a** kompleksine benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: % 86 (130 mg); e.n: 201-204 °C

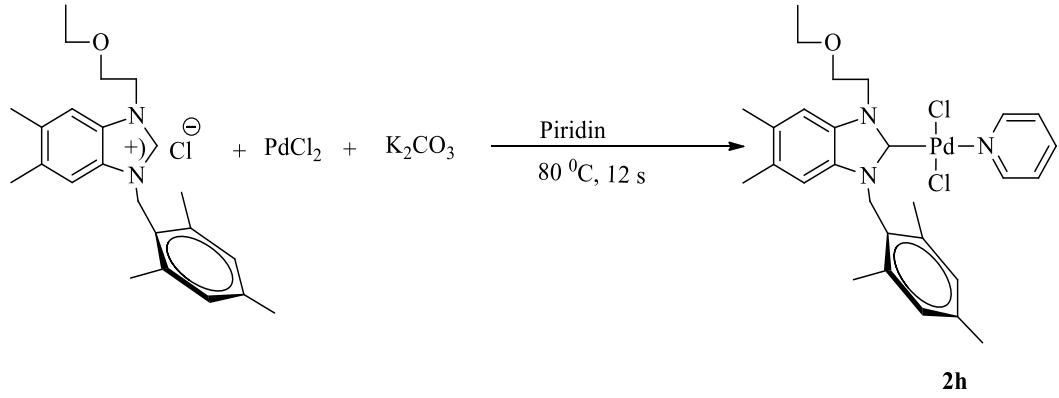
2.2.7. Dikloro[1-(etoksietil)-3-(4-metilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden] (piridin)palladyum (II), **2g** sentezi



2g Kompleksi, 1-(etoksietil)-3-(4-metil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum klorür (180 mg, 1 mmol), PdCl₂ (90 mg, 1 mmol), K₂CO₃ (290 mg, 2 mmol) ve 3 ml piridin içerisinde etkileştirilmesiyle **2a** kompleksine benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: % 75(110 mg); e.n: 198-202 °C

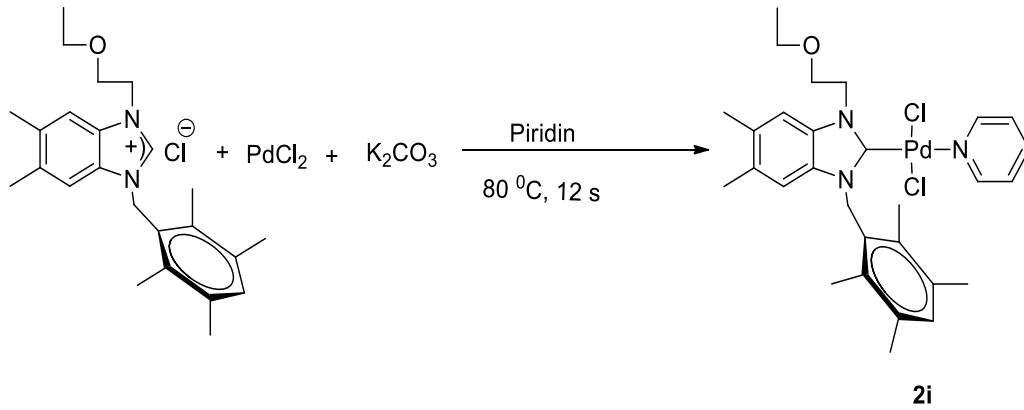
2.2.8. Dikloro[1-(etoksietil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden] (piridin)palladyum (II), 2h sentezi



2h Kompleksi, 1-(etoksietil)-3-(2,4,6-trimetil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum klorür (194 mg, 1 mmol), PdCl₂ (90 mg, 1 mmol), K₂CO₃ (290 mg, 2 mmol) ve 3 ml piridin içersinde etkleştirilmesiyle **2a** kompleksine benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: % 93 (152 mg); e.n: 201-204 °C

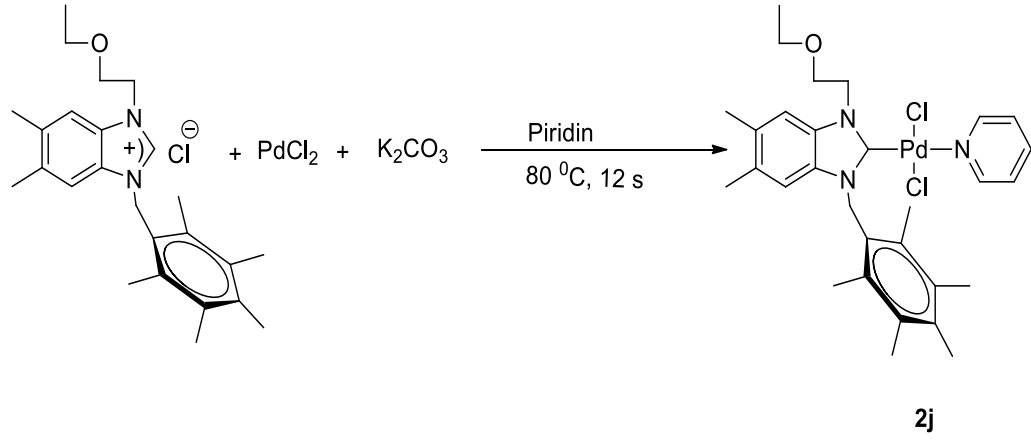
2.2.9. Dikloro[1-(etoksietil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden] (piridin)palladyum (II), 2i sentezi



2i Kompleksi,1-(etoksietil)-3-(2,3,5,6-tetrametil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum klorür (200 mg, 1 mmol), PdCl₂ (90 mg, 1 mmol), K₂CO₃ (290 mg, 2 mmol) ve 3 mL piridin içersinde etkleştirilmesiyle **2a** kompleksine benzer yöntemle sentezlendi.

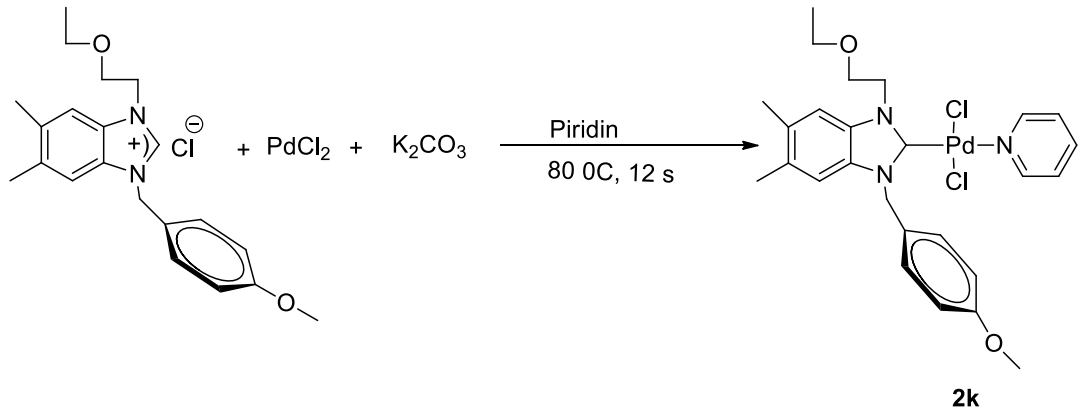
Verim: % 82 (110 mg); e.n: 202-206 °C

2.2.10. Dikloro[1-(etoksietil)-3-(2,3,4,5-pentametilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden](piridin)palladyum (II), 2j sentezi



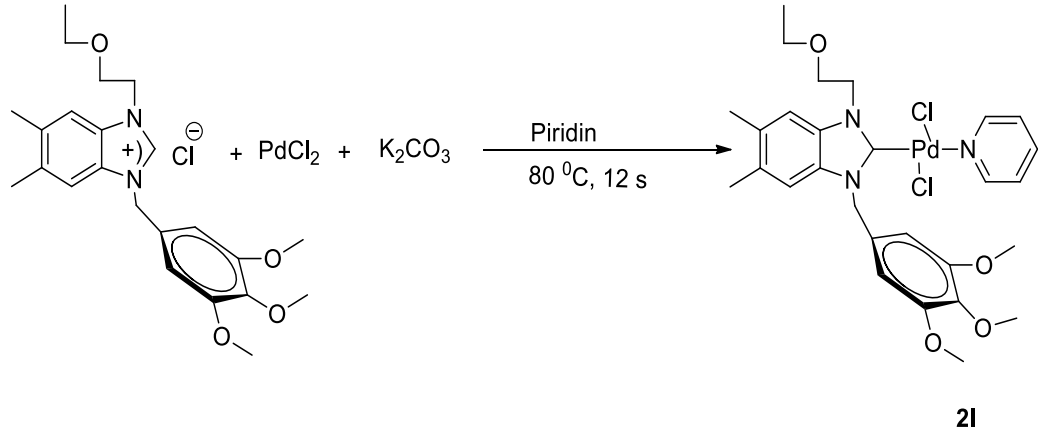
2j Kompleksi, 1-(etoksietil)-3-(2,3,4,5-pentametil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum klorür (208 mg, 1 mmol), PdCl₂ (90 mg, 1 mmol), K₂CO₃ (290 mg, 2 mmol) ve 3 mL piridin içersinde etkleştirilmesiyle **2a** kompleksine benzer yöntemle sentezlendi. Verim: % 79 (87 mg); e.n: 204-207 °C;

2.2.11. Dikloro[1-(etoksietil)-3-(4-metoksibenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden] (piridin)palladyum (II), 2k sentezi



2k Kompleksi, 1-(etoksietil)-3-(4-metoksi)-5,6-dimetilbenzimidazolyum klorür (187 mg, 1 mmol), PdCl₂ (90 mg, 1 mmol), K₂CO₃ (290 mg, 2 mmol) ve 3 mL piridin içersinde etkleştirilmesiyle **2a** kompleksine benzer yöntemle sentezlendi. Verim: % 83 (91 mg); e.n:201-204 °C;

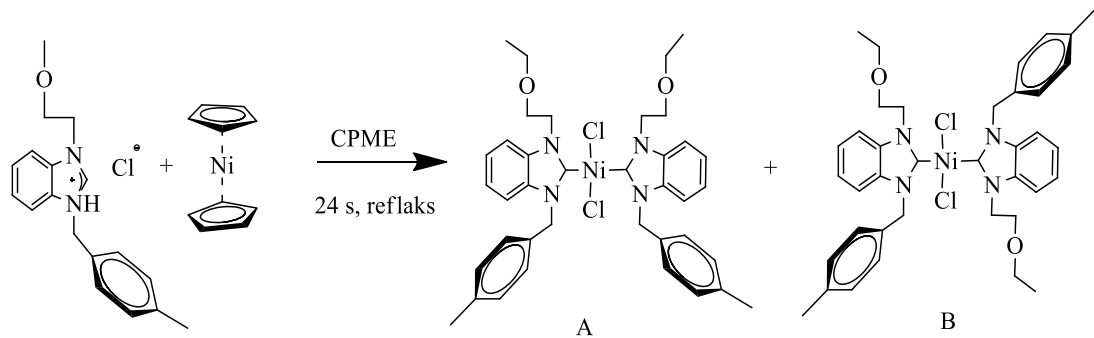
2.2.12. Dikloro[1-(etoksietil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden]piridin)palladyum (II), 21 sentezi



21 Kompleksi, 1-(etoksietil)-3-(3,4,5-trimetoksi)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-ilyum klorür (218 mg, 1 mmol PdCl₂ (90 mg, 1 mmol), K₂CO₃ (290 mg, 2 mmol) ve 3 mL piridin içerisinde etkileştirilmesiyle **2a** kompleksine benzer yöntemle sentezlendi. Verim: % 77 (83 mg); e.n: 204-207 °C;

2.3. Ni-NHC Komplekslerinin Sentezi

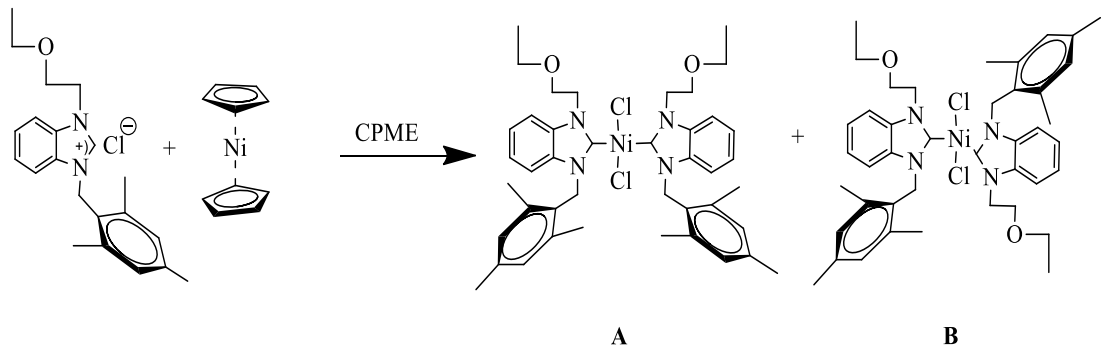
2.3.1. Cis/trans- Kloro[1-(etoksietil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]nikel(II), 3a sentezi



3a Kompleksi, 1-(etoksietil)-3-(4-metoksibenzil)- benzimidazol-2-ilyum klorür (100 mg, 2 mmol), bis(siklopentadienyl)nikel (30 mg, 1 mmol) ve CPME çözücüsü 1 gün oda sıcaklığında reflaks edilerek 105 °C de karıştırıldı. Çözücü vakumda uzaklaştırıldıktan sonra üzerine toluen (10 mL) eklendi ve çözelti selit üzerinden

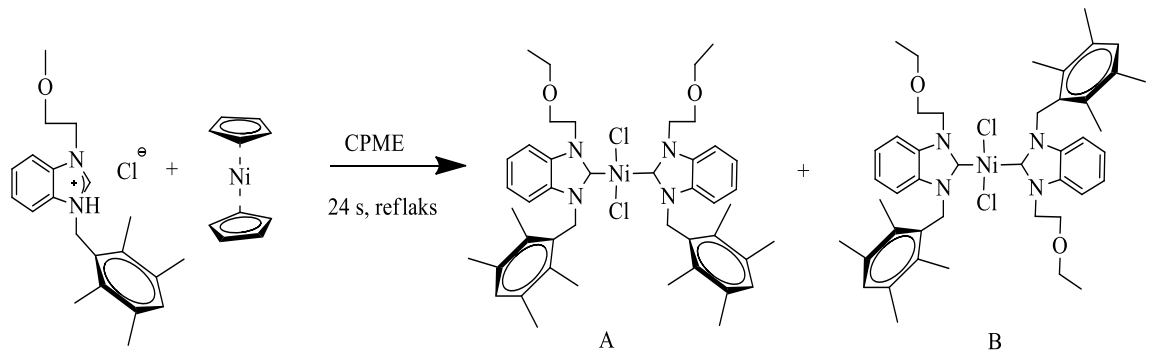
süzüldü. Elde edilen turuncu renkli katı Diklorometan-pentan karışımında kristallendirildi. Yapı aydınlatmasına bakıldığında, X-Ray Difraksiynuna göre kompleks oluşmaktadır, fakat kompleks, birçok saflaştırma yöntemi denenmesine saflaştırılmadı.

2.3.2. *Cis/trans*-Kloro[1-(etoksietil)-3-(*N*-2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-yiliden] nikel (II), 3b sentezi



3b Kompleksi, 1-(etoksietil)-3-(4-metoksibenzil)- benzimidazolyum klorür (100 mg, 2 mmol), bis(siklopentadienil)nikel (27 mg, 1 mmol) CPME içerisinde etkileştirilerek **3a** kompleksine benzer yöntemle sentezlendi. Yapı aydınlatmasına bakıldığında, X-Ray Difraksiynuna göre kompleks oluşmaktadır, fakat kompleks, birçok saflaştırma yöntemi denenmesine saflaştırılmadı.

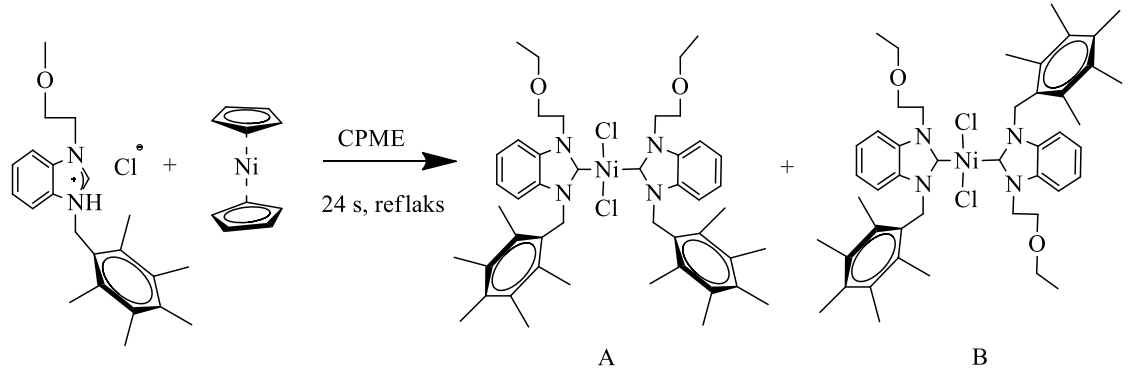
2.3.3. *Cis/trans*-Kloro[1-(etoksietil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazol-2-iliden] nikel (II), 3c sentezi



3c Kompleksi, 1-(etoksietil)-3-(4-metoksibenzil)- benzimidazolyum (100 mg, 2 mmol) ile bis(siklopentadienil)nikel (26 g, 1 mmol) CPME içerisinde **3a** kompleksine benzer yöntemle sentezlendi. Yapı aydınlatmasına bakıldığında, NMR ve X-Ray spektrumlarına göre kompleksin iki izomere sahip oldukları görüldü.

Verim: % 70 (88 mg); e.n: 202-205 °C

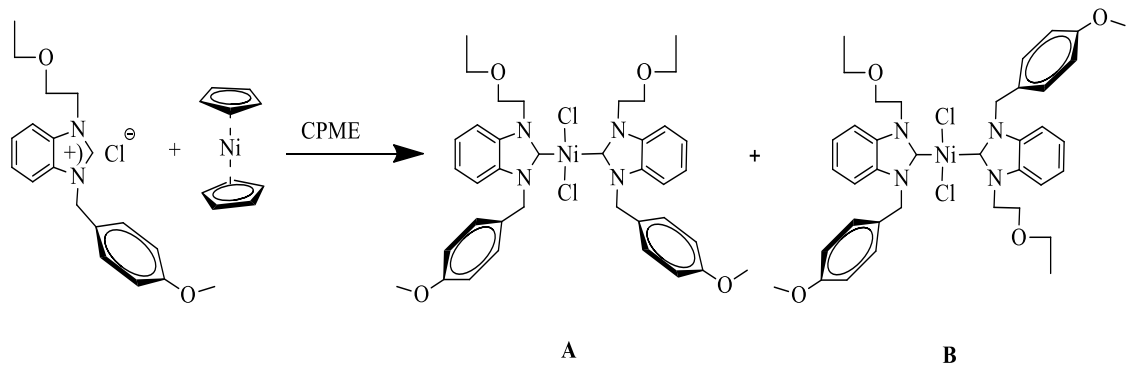
2.3.4. *Cis/trans*- Kloro[1-(etoksietil)-3-(*N*-2,3,4,5,6-pentametilbenzil) benzimidazol-2-iliden] nikel (II), **3d** sentezi



3d Kompleksi, 1-(etoksietil)-3-(4-metoksibenzil)- benzimidazolyum klorür (100 mg, 2 mmol) ile bis(siklopentadienil)nikel (24 mg, 1 mmol) CPME içerisinde **3a** kompleksine benzer yöntemle sentezlendi. Yapı aydınlatmasına bakıldığında, NMR ve X-Ray spektrumlarına göre kompleksin iki izomere sahip oldukları görüldü.

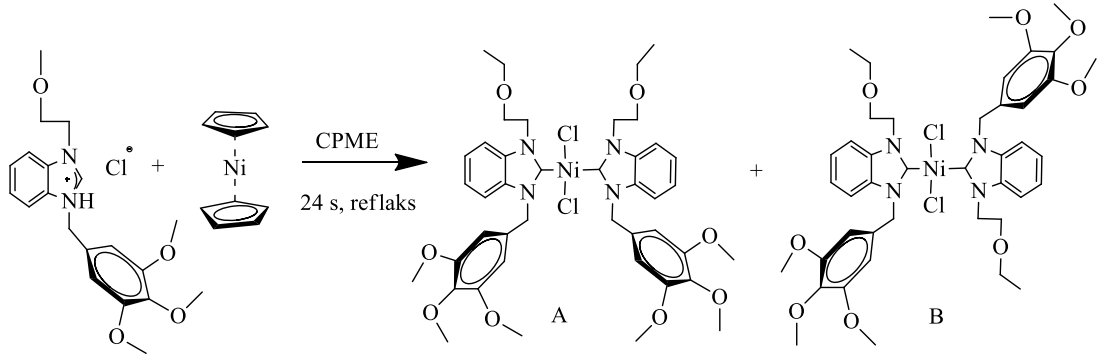
Verim: % 68 (87 mg); e.n: 202-204 °C

2.3.5. *Cis/trans*-Kloro[1-(etoksietil)-3-(4-metoksibenzil)benzimidazol-2-iliden]nikel (II), **3e** sentezi



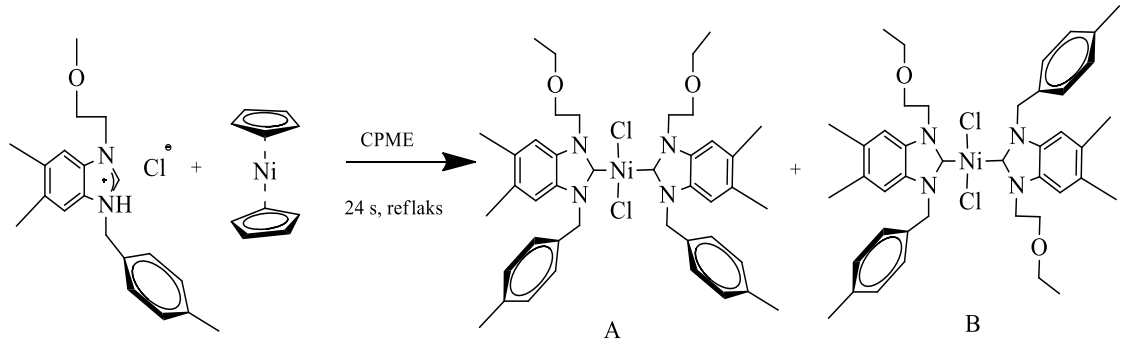
3e Kompleksi, 1-(etoksietil)-3-(4-Metoksibenzil)benzimidazolyum-2-iliden klorür (100 mg, 2 mmol) ile bis(siklopentadienil)nikel (29 mg, 1 mmol) CPME içerisinde **3a** kompleksine benzer yöntemle sentezlendi. Yapı aydınlatmasına bakıldığında, NMR ve X-Ray spektrumlarına göre kompleksin iki izomere sahip olduğu görüldü. Verim: % 78 (96 mg); e.n:199-202 °C

2.3.6. *Cis/trans*-Kloro[1-(etoksietil)-3-(3,4,5,-trimetoksibenzil)benzimidazol-2-iliden]nikel (II), **3f** sentezi



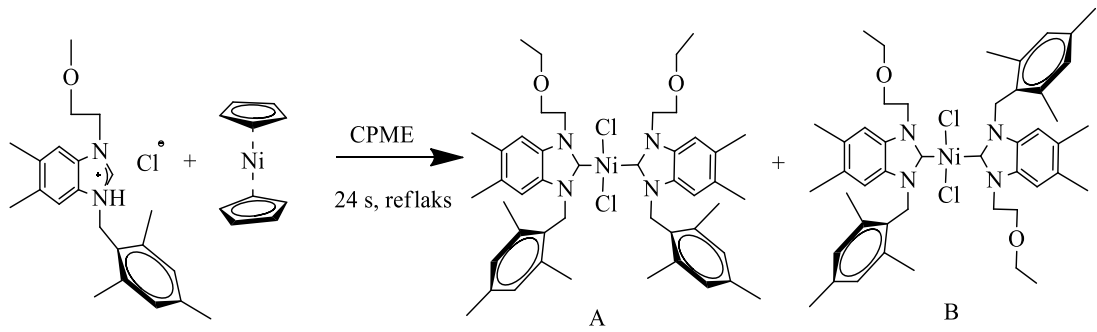
3f Kompleksi, 1-(etoksietil)-3-(4-metoksibenzil)- benzimidazolyum klorür (100 mg, 2 mmol) ile bis(siklopentadienil)nikel (24 mg, 1 mmol) CPME içerisinde **3a** kompleksine benzer yöntemle sentezlendi. Yapı aydınlatmasına bakıldığında, NMR ve X-Ray spektrumlarına göre kompleksin iki izomere sahip oldukları görüldü. Verim: % 55 (68 mg); e.n: 204-208 °C

2.3.7.Kloro[1-(etoksietil)-3-(4-metilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden]nikel(II), **3g** sentezi



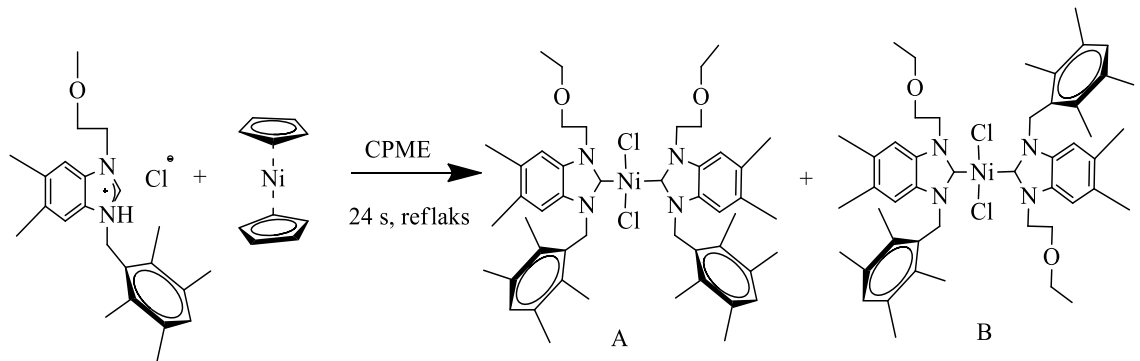
3g Kompleksi, 1-(etoksietil)-3-(4-metoksibenzil)- benzimidazolyum klorür (100 mg, 2 mmol) ile bis(siklopentadienil)nikel (27 mg, 1 mmol) CPME içerisinde **3a** kompleksine benzer yöntemle sentezlendi. Yapı aydınlatmasına bakıldığında, X-Ray Difraksiynuna göre kompleks oluşmaktadır, fakat kompleks, birçok saflaştırma yöntemi denenmesine saflaştırılamadı.

2.3.8. *Cis/trans*-Kloro[1-(etoksietil)-3-(2,4,6,-trimetilbenzil)-5,6-dimetil benzimidazol-2-iliden] nikel (II), **3h** sentezi



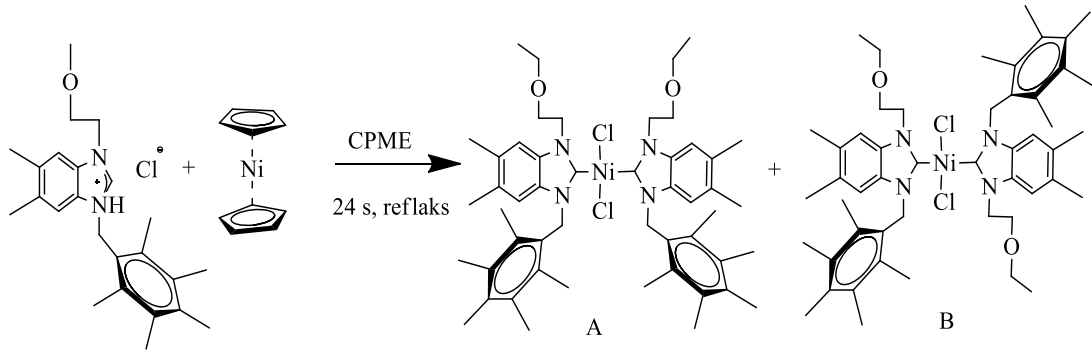
3h Kompleksi, 1-(etoksietil)-3-(4-metoksibenzil)- benzimidazolyum klorür (100 mg, 2 mmol) ile bis(siklopentadienil)nikel (26 mg, 1 mmol) CPME içerisinde **3a** kompleksine benzer yöntemle sentezlendi. Yapı aydınlatmasına bakıldığında, X-Ray Difraksiynuna göre kompleks oluşmaktadır, fakat kompleks, birçok saflaştırma yöntemi denenmesine saflaştırılamadı.

2.3.9. *Cis/trans*-Kloro[1-(etoksietil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-5,6-dimetil benzimidazol-2-iliden] nikel (II), **3i** sentez



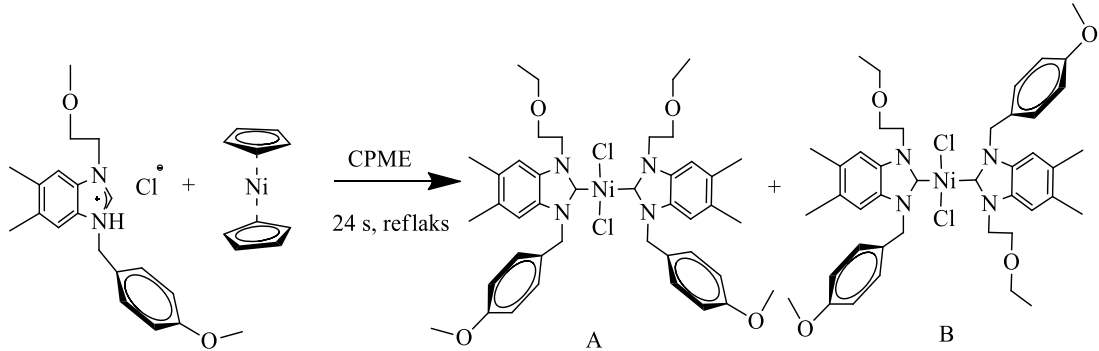
3i Kompleksi, 1-(etoksietil)-3-(4-metoksibenzil)- benzimidazolyum klorür (100 mg, 2 mmol) ile bis(siklopentadienil)nikel (24 mg, 1 mmol) CPME içerisinde **3a** kompleksine benzer yöntemle sentezlendi. Yapı aydınlatmasına bakıldığında, X-Ray Difraksiynuna göre kompleks oluşmaktadır, fakat kompleks, birçok saflaştırma yöntemi denenmesine saflaştırılamadı.

2.3.10. *Cis/trans*-Kloro[1-(etoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden] nikel(II), **3j** sentezi



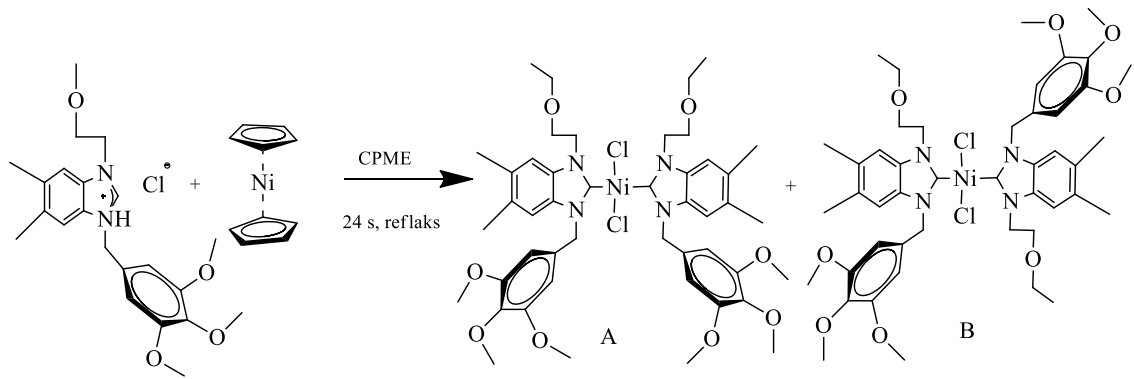
3j Kompleksi, 1-(etoksietil)-3-(4-metoksibenzil)- benzimidazolyum klorür (100 mg, 2 mmol) ile bis(siklopentadienil)nikel (23 mg, 1 mmol) CPME içerisinde **3a** kompleksine benzer yöntemle sentezlendi. Yapı aydınlatmasına bakıldığında, NMR ve X-Ray spektrumlarına göre kompleksin iki izomere sahip oldukları görüldü. Verim: % 76 (94 mg); e.n:202-206 °C

2.3.11. *Cis/trans*-Kloro[1-(etoksietil)-3-(4-metoksibenzil)-5,6-dimetil benzimidazol-2-iliden]nikel (II) , **3k** sentezi



3k Kompleksi, 1-(etoksietil)-3-(4-metoksibenzil)- benzimidazolyum klorür (100 mg, 2 mmol) ile bis(siklopentadienil)nikel (25 mg, 1 mmol) CPME içerisinde **3a** kompleksine benzer yöntemle sentezlendi. Yapı aydınlatmasına bakıldığında, X-Ray Difraksiynuna göre kompleks oluşmaktadır, fakat kompleks, birçok saflaştırma yöntemi denenmesine saflaştırılmadı.

2.3.12. *Cis/trans*-Kloro[1-(etoksietil)-3-(3,4,5,-trimetoksibenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol -2-iliden] nikel (II), **3l** sentezi

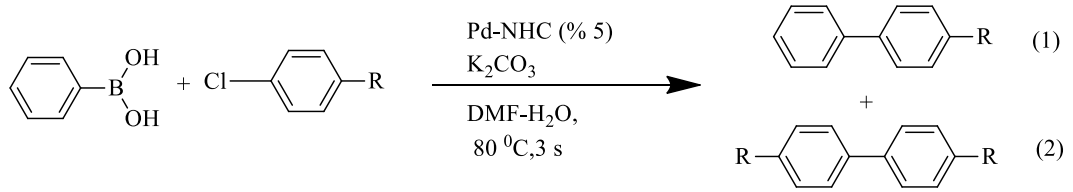


3l Kompleksi, 1-(etoksietil)-3-(4-metoksibenzil)- benzimidazolyum klorür (100 mg, 2 mmol) ile bis(siklopentadienil)nikel (22 m g, 1 mmol) CPME içerisinde **3a** kompleksine benzer yöntemle sentezlendi. Yapı aydınlatmasına bakıldığında, NMR ve X-Ray spektrumlarına göre kompleksin iki izomere sahip oldukları görüldü.

Verim: % 76 (92 mg); e.n: 204-210⁰C

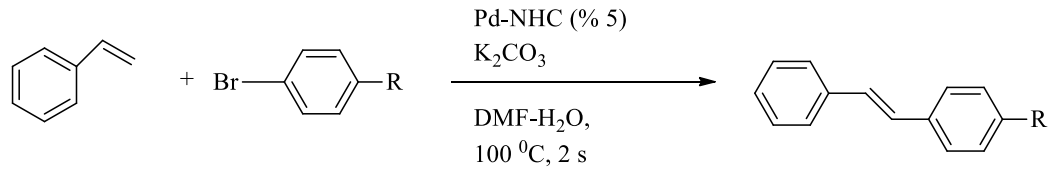
2.4. Pd-PEPPSİ NHC Katalizörlüğünde Suzuki-Miyaura Çapraz Eşleşme Reaksiyonu

Schlenk tüpüne arilchlorür (1 mmol), Pd-NHC (% 5 mol), fenil boronik asit (1.5 mmol), DMF-H₂O (3 mL-3 mL) ve K₂CO₃ (2.5 mmol) eklendi. 80 °C de 3 saat ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Ürün silica jel üzerinde saflaştırıldı. Ürünlerin analizi GC ve GC-MS ile yapıldı.



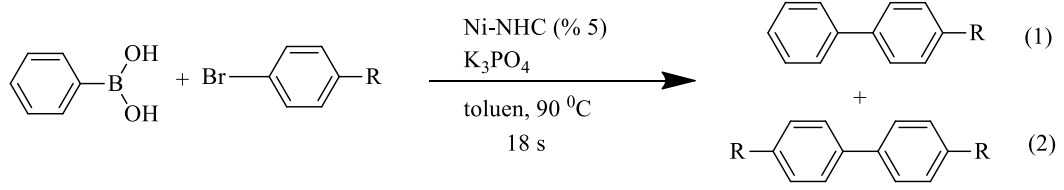
2.5. Pd-PEPPSİ NHC Katalizörlüğünde Mizoroki-Heck Çapraz Eşleşme Reaksiyonu

Schlenk tüpüne arilbromür(1 mmol), Pd-NHC (% 5 mol), sitiren (1.5 mmol), DMF- H₂O (2 mL-2 mL) ve K₂CO₃ (2.5 mmol) eklendi. 100 °C de 2 saat ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Ürün silica jel üzerinde saflaştırıldı. Ürünlerin analizi GC ve GC-MS ile yapıldı.



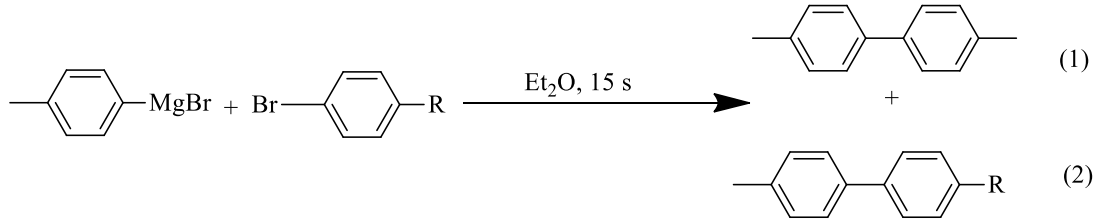
2.6. Ni-NHC Katalizörlüğünde Suzuki-Miyayra Çapraz Eşleşme Reaksiyonu

Schlenk tüpüne arilbromür (1 mmol), Ni-NHC (% 5 mol), fenil boronik asit (1.3 mmol), aril bromür (1 mmol), toluen (5 mL) ve K₃ PO₄ (2.6 mmol) eklendi. 90 °C de 3 saat ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Ürün silica jel üzerinde saflaştırıldı. Ürünlerin analizi GC ve GC-MS ile yapıldı.



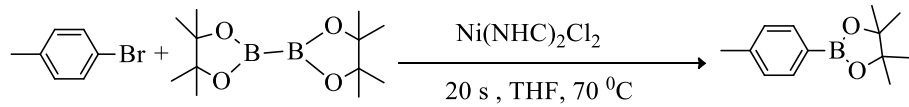
2.7. Ni-NHC Katalizörlüğünde Kumada–Tamao–Corriu Çapraz Eşleşme Reaksiyonu

Schlenk tüpüne arilbromür (1 mmol), Ni-NHC (% 3 mol), o-tolilmagnezyum bromür (1.5 mmol), Et₂O (3 mL) eklendi. Oda sıcaklığında 15 saat karıştırıldı. Ürün silica jel üzerinde saflaştırıldı. Ürünlerin analizi GC ve GC-MS ile yapıldı.



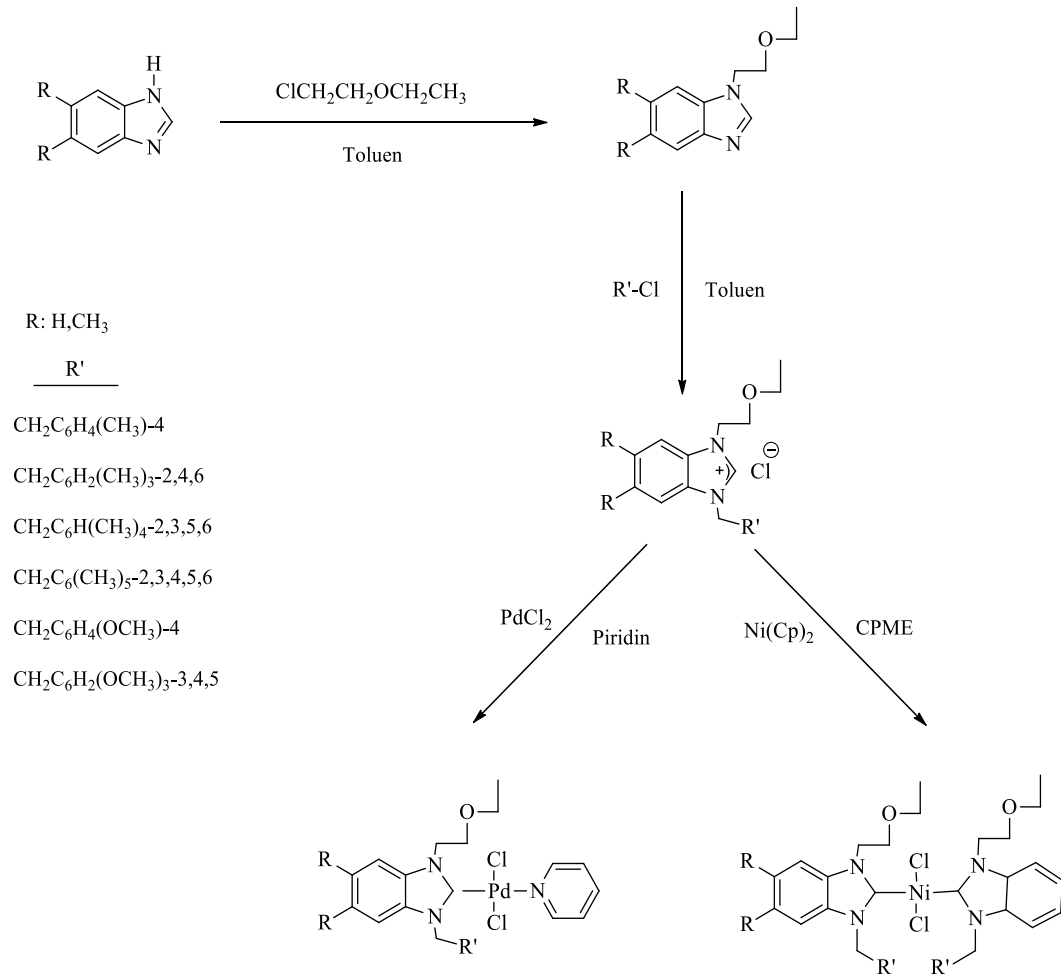
2.8. Ni-NHC Katalizörlüğünde Borilasyon Reaksiyonu

Schlenk tüpüne arilbromür (1 mmol), Ni-NHC (% 5 mol), bis(pinacolato)diboran (1.3 mmol), THF (3 mL) ve Na^tOBu (2.6 mmol) eklendi. 70 °C de 18 saat ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Ürün silica jel üzerinde saflaştırıldı. Ürünlerin analizi GC ve GC-MS ile yapıldı.



3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Birinci bölümde karbenler, *N*-heterosiklik karbenler, metal komplekslerinin sentezinde kullanılan yöntemler ve metal komplekslerinin ve karben öncüllerinin uygulama alanları belirtildi. Bu çalışmada tez konusuna uygun olarak karben öncülleri ve bu karben öncüllerinin palladyum ve nikel kompleksleri (Şema 3.1) sentezlenmiştir.



Şema 3.1. Sentezlenen benzimidazol tuzları, Pd-NHC ve Ni-NHC komplekslerinin şematik gösterimi

Bulunan sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

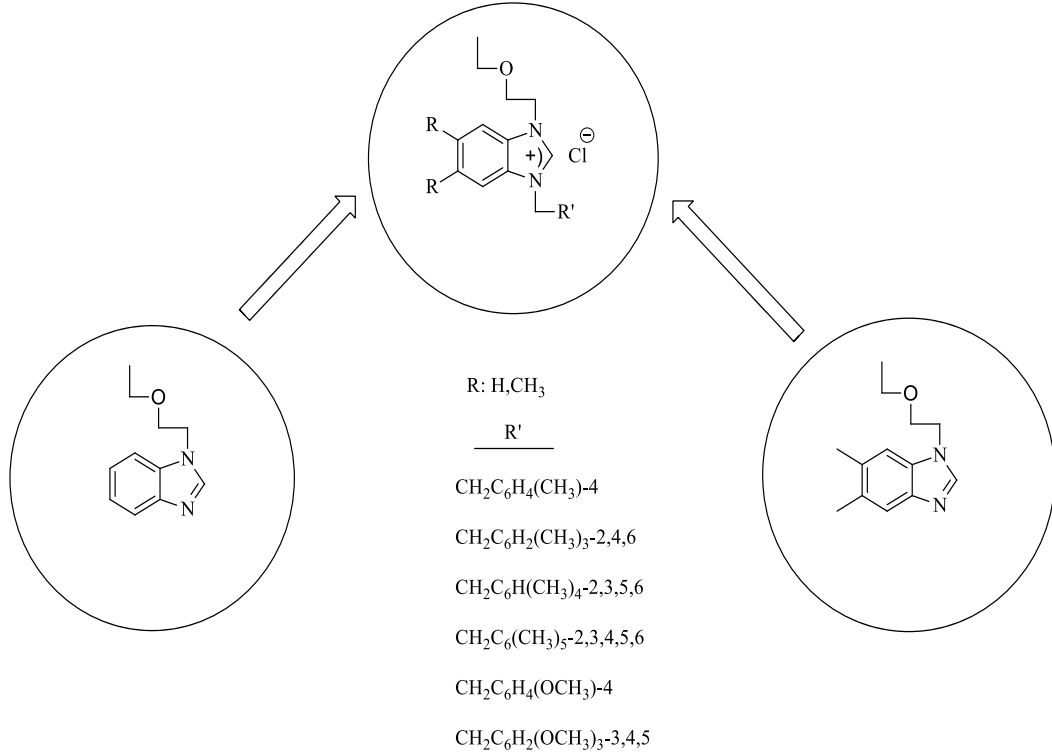
- N*-Heterosiklik karben öncüllerinin sentezi,
- Karben öncüllerinden Pd-PEPPSİ-NHC ve Ni-NHC komplekslerinin sentezi
- Sentezlenen Pd-PEPPSİ-NHC komplekslerinin Suzuki-Miyaura Çapraz

Eşleşme ve Mizoroki-Heck Çapraz Eşleşme Reaksiyonlarındaki katalitik aktivitelerinin incelenmesi,

- iv) Sentezlenen Ni-NHC komplekslerinin Suzuki-Miyayra Çapraz Eşleşme, Kumada-Tamao-Corriu Çapraz Eşleşme ve Borilasyon Reaksiyonlarındaki katalitik aktivitelerinin incelenmesi

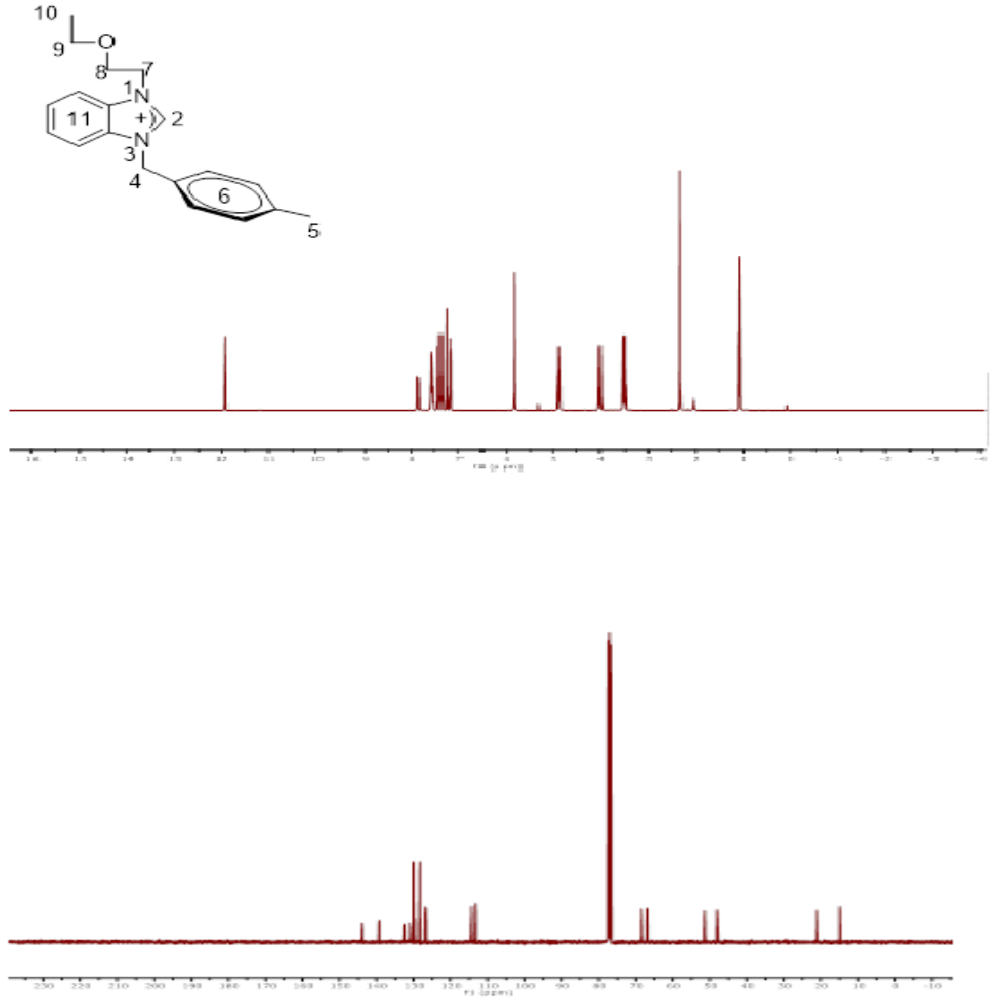
3.1. NHC Karben Öncüllerinin Sentezi

Benzimidazol tuz öncüllerinden yararlanarak (**1a-1l**) tuzları sentezlendi (Şema 3.2). Sentezlenen bu tuzlar Ni ve Pd komplekslerinin sentezi için kullanıldı.



Şema 3.2. Sentezlenen benzimidazol tuzlarının genel gösterimi

Sentezlenen NHC tuzlarına ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumaları Şekil 3.1.-3.12.'de verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre yorumlanan NMR verileri Çizelge 3.1.-3.12.'de sunulmuştur.



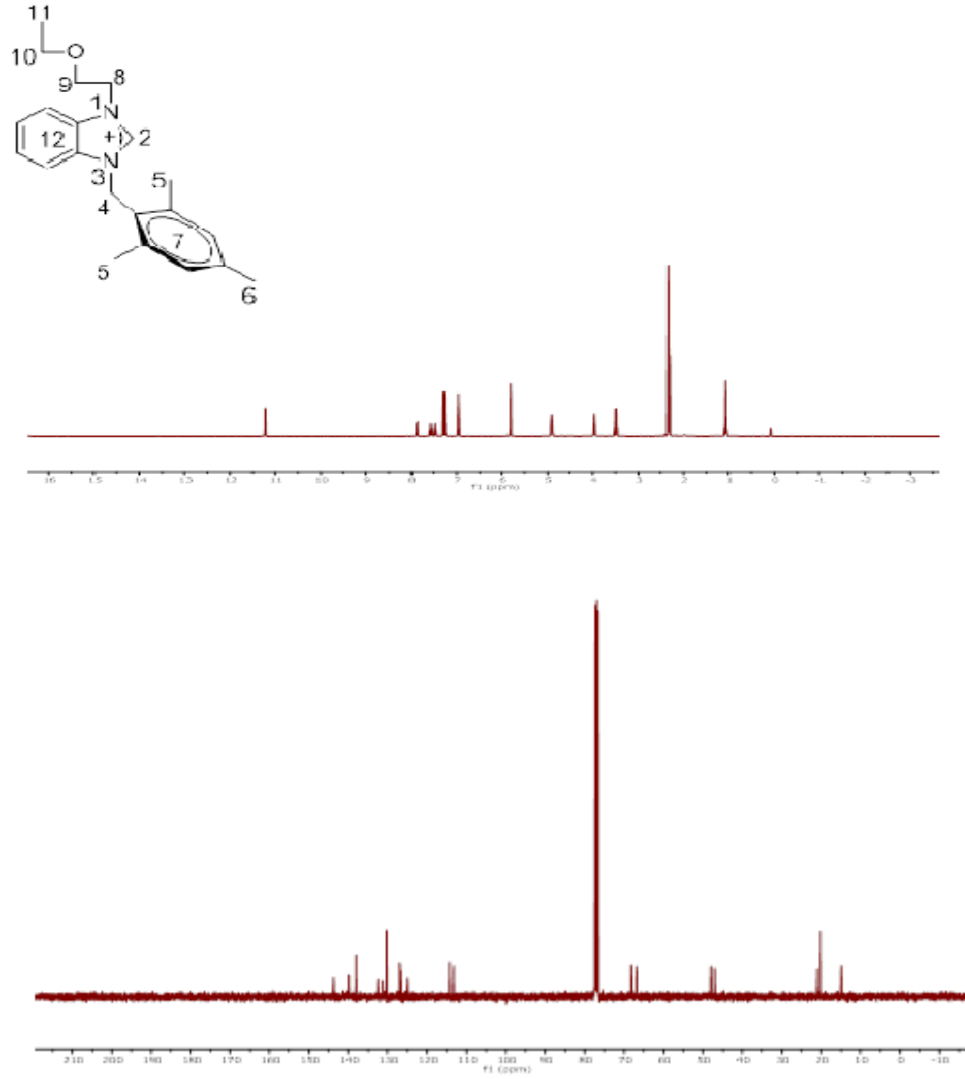
Şekil 3.1. 1a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.1. 1a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
10	1.10(t, 3H)	14.9	7.0
5	2.33(s, 3H)	21.1	-
9	3.52 (q, 2H)	48.0	7.0
8	3.99 (t, 3H)	66.7	7.1
7	4.86 (t, 2H)	68.3	7.1
4	5.80 (s, 2H)	51.3	-
6	7.18 (d,2H),7.40 (d, 2H)	113.2, 114.3, 126.7, 128.3	7.8 7.8
11	7.45- 7.90(m, 4H)	130.0, 132.4, 138.9, 139.2	-
2	11.94(s, 1H)	145.8	-

1a Bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.1), asidik karaktere sahip C^2H hidrojenleri $\delta = 11.94$ ppm'de, 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.10$ ppm'de triplet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.52$ ppm'de quartet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.99$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz) $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, hidrojenleri $\delta = 4.86$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz) olarak gözlemlenmektedir. 4-metilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 5.80$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 hidrojenlerinden (CH_3) -4 konumundaki hidrojenler $\delta = 2.33$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 7.18$ ve 7.40 ppm'de dublet ($J = 7.8$ Hz), $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 7.45$ - 7.790 ppm'de multipler olarak gözlemlenmektedir.

1a Bileşiminin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.1) asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonu $\delta = 145.8$ ppm'de, 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 14.9$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 48.0$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 66.8$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 68.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 grubuna ait karbonlar $\delta = 21.1$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 grubuna ait aromatik karbonlar $\delta = 113.2, 114.3, 126.7, 128.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 51.3$ ppm'de, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik karbonlar $\delta = 130.0, 132.4, 138.9, 139.2$ ppm'de gözlemlenmektedir.



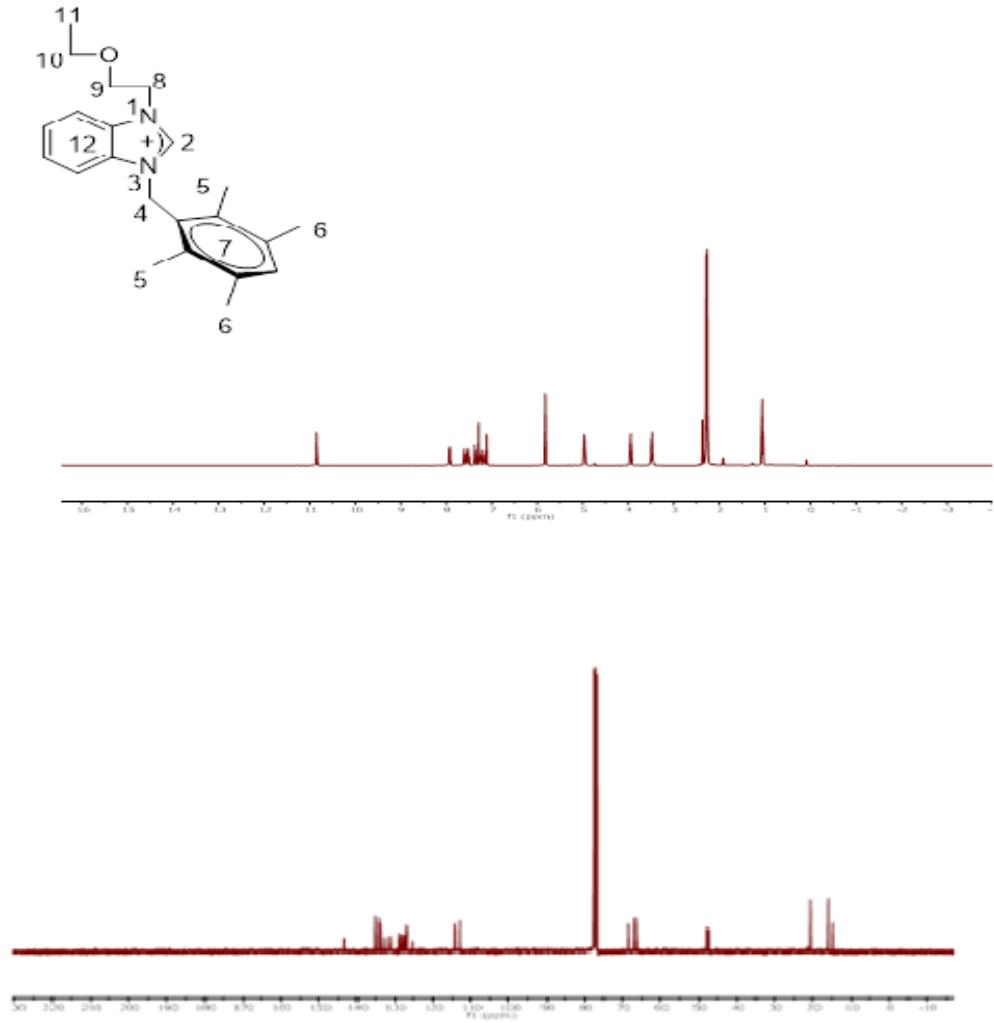
Şekil 3.2. 1b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.2. 1b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
11	1.07 (t, 3H)	14.9	7.0
6	2.31 (s, 3H)	20.2	-
5	2.33(s, 6H)	21.0	-
10	3.49 (q, 2H)	47.3	7.0
9	3.96 (t, 2H)	66.7	7.1
8	4.91 (t, 2H)	68.6	7.1
4	5.82 (s, 2H)	49.3	-
7	6.96 (s, 2H)	113.2, 114.2,126.1,128.3	-
12	7.25-7.90(m,4H)	130.2, 132.4, 137.9, 139.8	-
2	11.12 (s, 1H)	143.8	-

1b Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.2) asidik karaktere sahip C^2H hidrojenleri $\delta = 11.12$ ppm'de, 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.07$ ppm'de triplet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.49$ ppm'de quartet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.96$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz) $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, hidrojenleri $\delta = 4.91$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz) olarak gözlemlenmektedir. 2,4,6-trimetilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ hidrojenleri $\delta = 2.31$ ve 2.33 ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ hidrojenlerinden $\delta = 5.82$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 6.96$ ppm'de singlet, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 7.25$ 7.90 ppm'de multipl olarak gözlemlenmektedir.

1b Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.2) asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonu $\delta = 143.8$ ppm'de, 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 14.9$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 47.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 66.7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 68.6$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ grubuna ait karbonlardan $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ karbonu $\delta = 20.2$ ve 21.0 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ grubuna ait aromatik karbonlar $\delta = 113.2, 114.2, 126.1, 128.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ karbonu $\delta = 49.3$ ppm'de, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik karbonlar $\delta = 130.2, 132.4, 137.9, 139.8$, ppm'de gözlemlenmektedir.



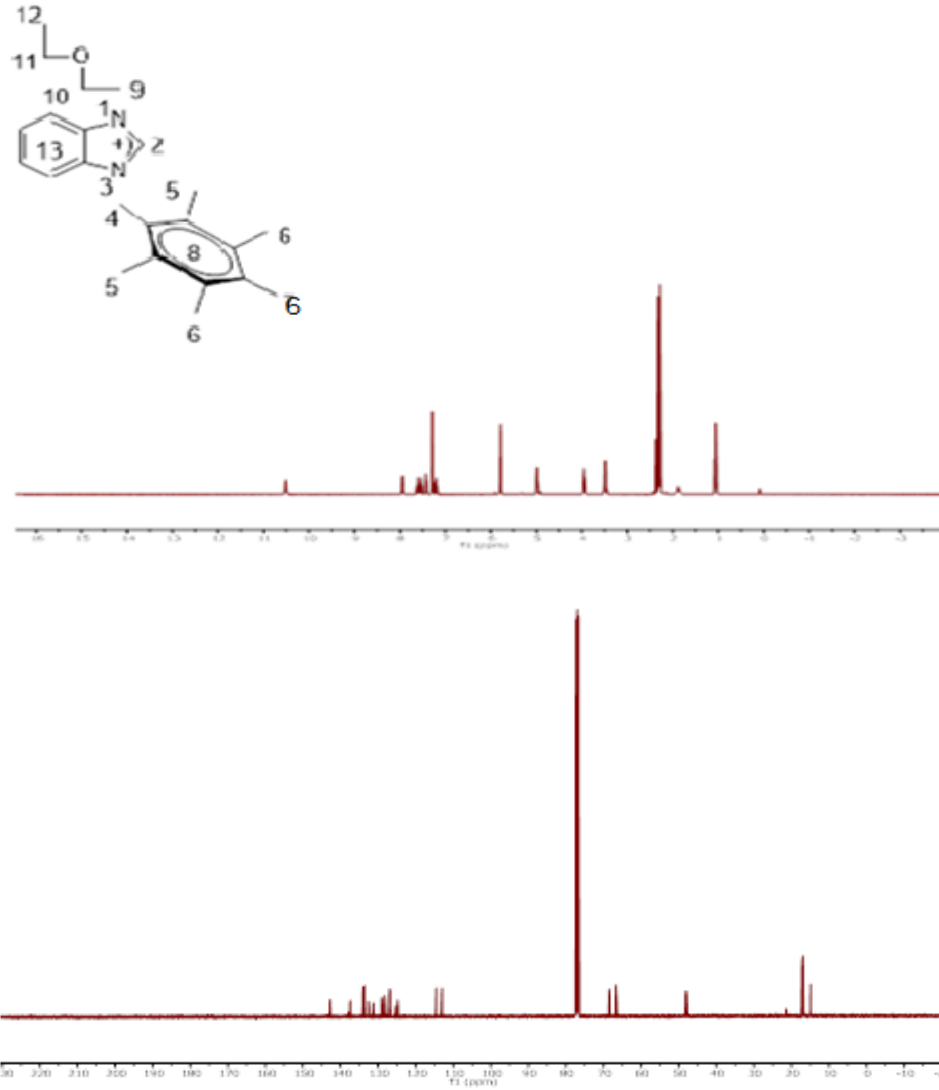
Şekil 3.3. 1c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.3. 1c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
11	1.06 (t, 3H)	14.9	.7.0
5	2.27(s, 3H)	16.3	-
6	2.40(s, 3H)	20.5	-
10	3.48 (q,2H)	47.5	7.0
9	3.95 (t, 2H)	66.7	7.1
8	4.96 (t, 2H)	68.4	7.1
4	5.82 (s, 2H)	49.5	-
7	-	113.3, 114.2, 125.3, 127.6	-
12	7.08-7.64 (m, 4H)	128.8, 131.2, 132.4,133,2	-
7	7.89(d, 1H)	135.3	8.4
2	10.91 (s, 1H)	144.4	-

1c Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.3) asidik karaktere sahip C^2H hidrojenleri $\delta = 10.91$ ppm'de, 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.06$ ppm'de (7.0 Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.48$ ppm'de quartet ($J = 7.0$ Hz) $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, hidrojenleri $\delta = 3.95$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, hidrojenleri $\delta = 4.96$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz) olarak gözlemlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ hidrojenleri $\delta = 2.27$ ve $\delta = 2.40$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ hidrojenleri $\delta = 5.82$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 7.89$ ppm'de dublet ($J = 8.4$ Hz), $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 7.08-7.64$ ppm'de multipler olarak gözlemlenmektedir.

1c Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.3) asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonu $\delta = 144.4$ ppm'de, 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 14.9$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 47.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 66.7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 68.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ grubuna ait karbonlardan $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ karbonu $\delta = 16.3$ ppm ve $\delta = 20.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ grubuna ait aromatik karbonlar $\delta = 113.3, 114.2, 125.3, 127.6$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ karbonu $\delta = 49.5$ ppm'de, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik karbonlar $\delta = 128.8, 131.2, 132.4, 133.2$ ppm'de gözlemlenmektedir.



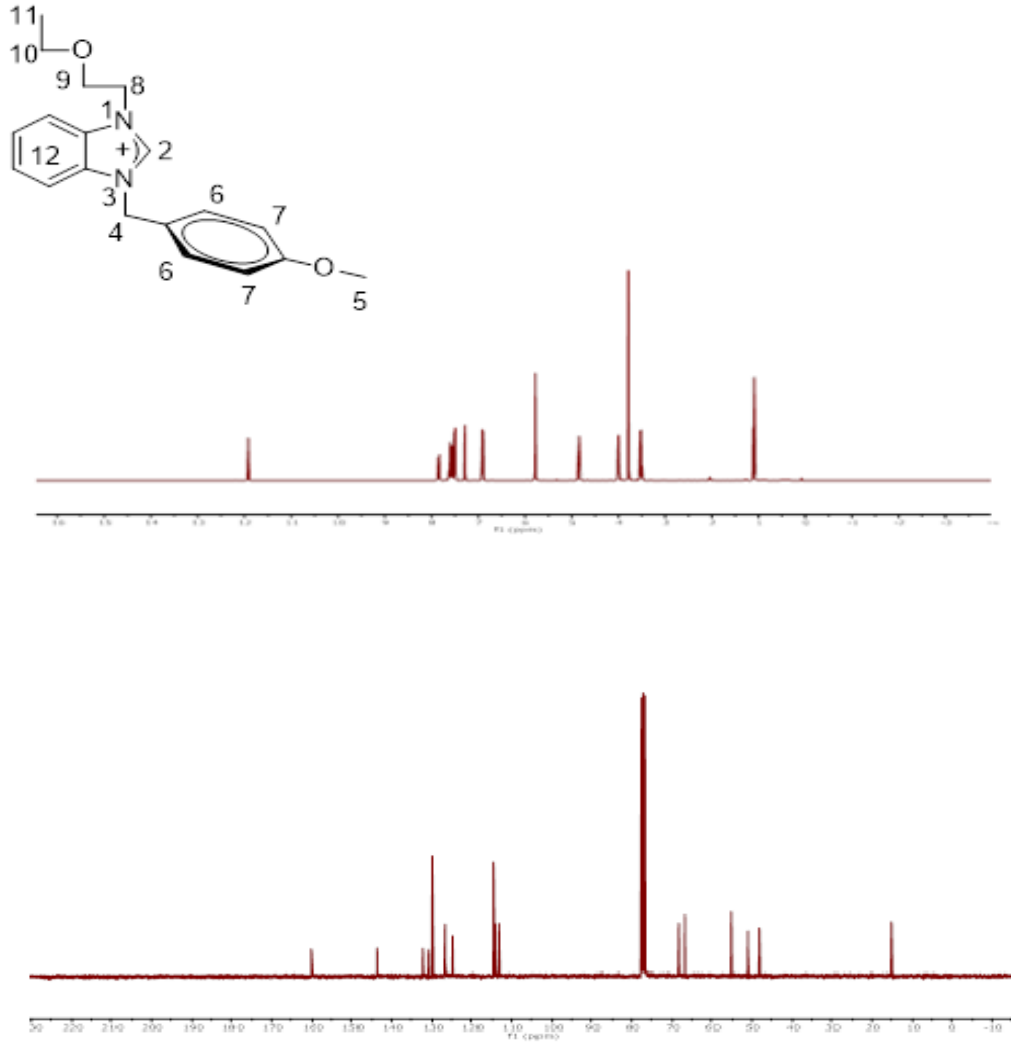
Şekil 3.4. 1d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.4. 1d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
12	1.06 (t, 3H)	15.1	7.0
6	2.31 (s, 9H)	17.0	-
5	2.40 (s, 6H)	17.3	-
11	3.49 (q, 2H)	47.9	7.0
10	3.95 (t, 2H)	66.7	7.1
9	4.94 (t, 2H)	68.5	7.1
4	5.79 (s, 2H)	49.3	-
8	-	112.9, 114.5, 122.3, 125.2	-
13	7.15-7.79 (m, 4H)	128.2, 129.9, 131.2, 132.4	-
2	10.54 (s, 1H)	143.8	-

.....**1d** Bileşiminin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.4) asidik karaktere sahip C²H hidrojenleri δ =10.54 ppm'de, 2-etoksietil grubuna ait NCH₂CH₂OCH₂CH₃ hidrojenleri δ = 1.06 ppm'de triplet (*J* =7.0 Hz), NCH₂CH₂OCH₂CH₃ hidrojenleri δ = 3.49 ppm'de quartet (*J* = 7.0 Hz), NCH₂CH₂OCH₂CH₃ hidrojenleri δ = 3.95 ppm'de triplet (*J* = 7.1 Hz) NCH₂CH₂OCH₂CH₃, hidrojenleri δ = 4.94 ppm'de triplet (*J* = 7.1 Hz) olarak gözlemlenmektedir. NCH₂C₆(CH₃)_{5-2,3,4,5,6} grubuna ait NCH₂C₆(CH₃)_{5-2,3,4,5,6} hidrojenleri δ = 2.31 ve 2.40 ppm'de singlet, NCH₂C₆(CH₃)_{5-2,3,4,5,6} hidrojenleri δ = 5.79 ppm'de singlet, NC₆H₄N grubuna ait aromatik hidrojenler δ =7.15-7.79 ppm'de multipler olarak gözlemlenmektedir.

1d Bileşiminin ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.4) asidik hidrojenin bağlı olduğu C²H karbonu δ = 143.8 ppm'de, 2-etoksietil grubuna ait NCH₂CH₂OCH₂CH₃ karbonu δ = 15.1 ppm'de, NCH₂CH₂OCH₂CH₃ karbonu δ = 47.9 ppm'de, NCH₂CH₂OCH₂CH₃ karbonu δ = 66.7 ppm'de, NCH₂CH₂OCH₂CH₃ karbonu δ = 68.5 ppm'de, NCH₂CH₂OCH₂CH₃ karbonu δ = 49.3 ppm'de, NCH₂C₆(CH₃)_{5-2,3,4,5,6} grubuna ait karbonlardan NCH₂C₆(CH₃)_{5-2,3,4,5,6} karbonları δ =112.9, 114.5,122.3 125.2 ppm'de, NCH₂C₆(CH₃)_{5-2,3,4,5,6} grubuna ait karbonlar δ = 17.0 ve 17.3 ppm'de, NCH₂C₆(CH₃)_{5-2,3,4,5,6} grubuna ait NCH₂C₆(CH₃)_{5-2,3,4,5,6} karbonu δ = 49.3 ppm'de, NC₆H₄N grubuna ait aromatik karbonlar δ = 128.2, 129.92, 131.2, 132.4 ppm'de gözlemlenmektedir.



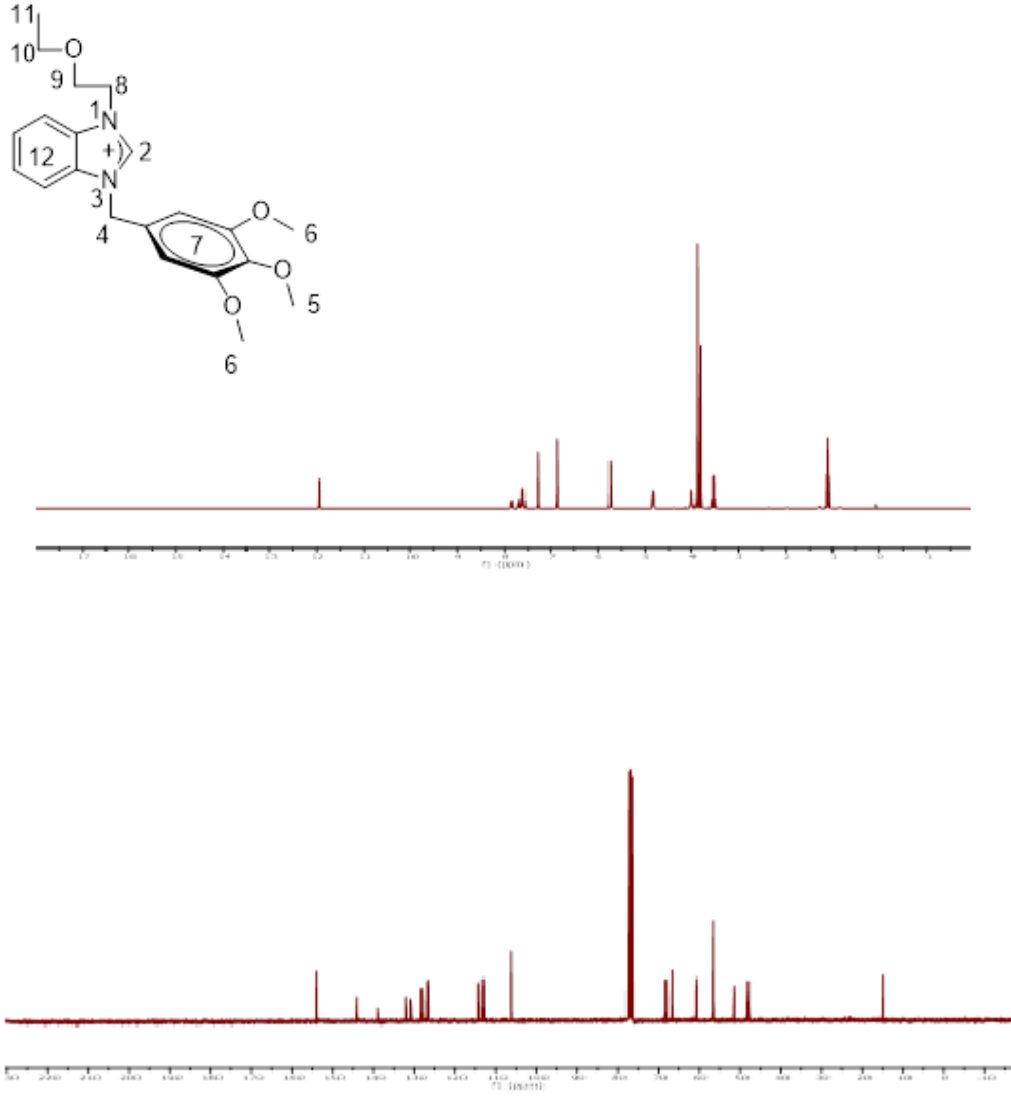
Şekil 3.5. 1e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.5. 1e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
11	1.09 (t, 3H)	14.8	7.0
10	3.52 (q, 2H)	48.0	7.0
5	3.78 (s, 3H)	51.2	-
9	3.99 (t, , 2H)	66.8	7.1
8	4.84 (t, 2H)	68.3	7.1
4	5.77 (s, 2H)	55.3	-
6	6.9(d, 2H)	113.3,114.2	8.4
7	7.13(d, 2H)	124.7,126.6	8.4
12	7.08-7.64(m, 4H)	128.8,130.1,132.4,134.3	-
2	11.92 (s, 1H)	144.8	-

.....**1e** Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.5) asidik karaktere sahip C²H hidrojenleri δ =11.92 ppm'de, 2-etoksietil grubuna ait NCH₂CH₂OCH₂CH₃ hidrojenleri δ = 1.09 ppm'de triplet (*J* =7.0 Hz), NCH₂CH₂OCH₂CH₃ hidrojenleri δ = 3.52 ppm'de quartet (*J* = 7.0 Hz), NCH₂CH₂OCH₂CH₃ hidrojenleri δ = 3.99 ppm'de triplet (*J* = 7.1 Hz) NCH₂CH₂OCH₂CH₃, hidrojenleri δ = 4.84 ppm'de triplet (*J* = 7.1 Hz) olarak gözlemlenmektedir. NCH₂C₆H₄(OCH₃)-4 grubuna ait NCH₂C₆H₄(OCH₃)-4 hidrojenleri δ = 3.78 ppm'de singlet, NCH₂C₆H₄(OCH₃)-4 hidrojenleri δ = 5.77 ppm'de singlet, NCH₂C₆H₄(OCH₃)-4 hidrojeni δ = 6.9 ppm'de dublet (*J* = 8.4 Hz) ve δ = 7.13 ppm'de dublet (*J* = 8.4 Hz) NC₆H₄N grubuna ait ait aromatik hidrojenler δ =7.49-7.83 ppm'de multipler olarak gözlemlenmektedir.

1e Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.5) asidik hidrojenin bağlı olduğu C²H karbonu δ = 144.8 ppm'de, 2-etoksietil grubuna ait NCH₂CH₂OCH₂CH₃ karbonu δ = 14.8 ppm'de, NCH₂CH₂OCH₂CH₃ karbonu δ = 48.0 ppm'de, NCH₂CH₂OCH₂CH₃ karbonu δ = 66.8 ppm'de, NCH₂CH₂OCH₂CH₃ karbonu δ = 68.3 ppm'de, NCH₂C₆H₄(OCH₃)-4 grubuna ait karbonlardan NCH₂C₆H₄(OCH₃)-4 karbonları δ = 51.2 ppm'de, NCH₂C₆H₄(OCH₃)-4 karbonu δ = 56.3 ppm'de, NCH₂C₆H₄(OCH₃)-4 aromatik karbonu δ = 113.3,114.2,124.7,126.6 ppm'de, NC₆H₄N grubuna ait ait aromatik karbonlar δ =128.2, 130.1,132.4,134.3 ppm'de gözlemlenmektedir.



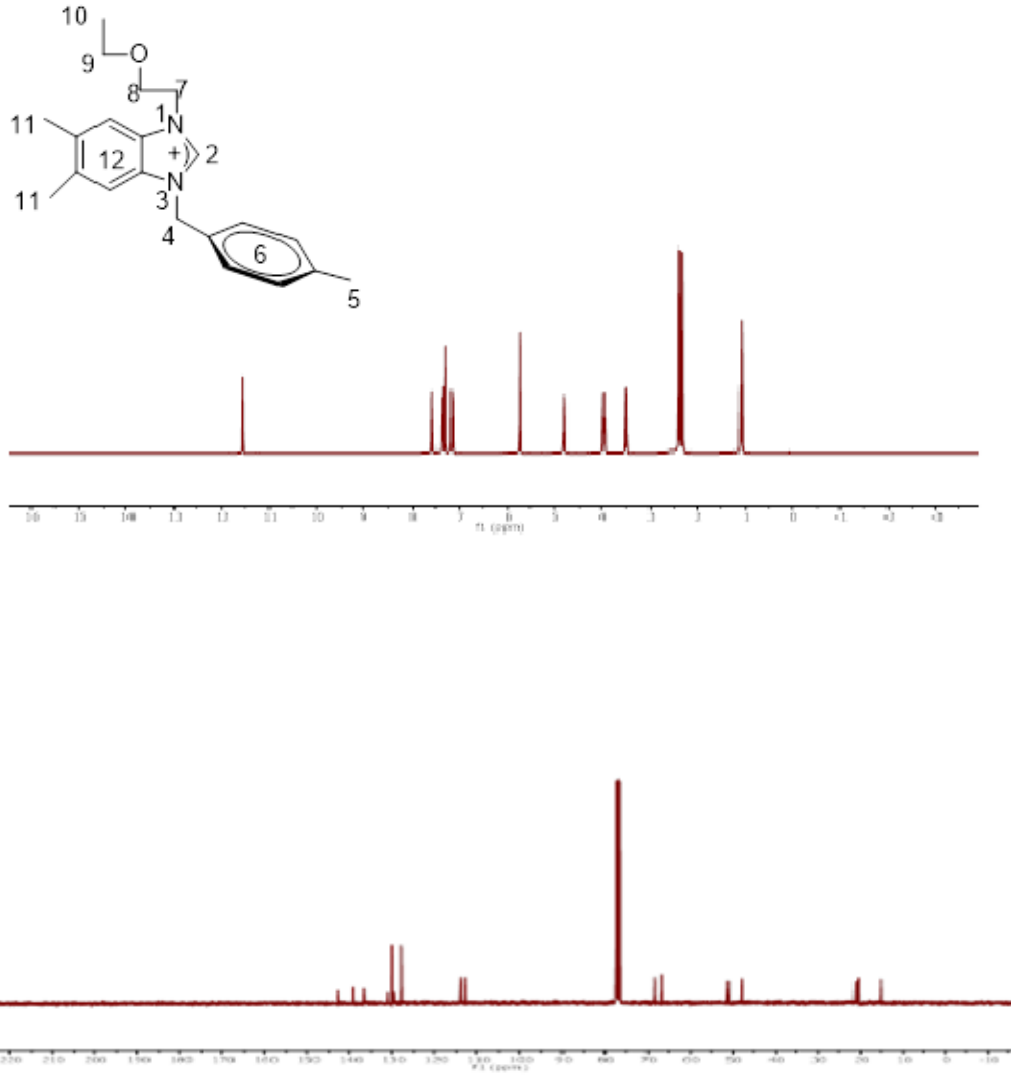
Şekil 3.6. 1f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.6. 1f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
11	1.10 (t, 3H)	14.9	7.0
10	3.52 (q, 2H)	48.0	7.0
5	3.82(s, 3H)	56.7	-
6	3.89(s, 6H)	60.8	-
9	4.13 (t, 2H)	66.8	7.1
8	4.81 (t, 2H)	68.4	7.1
4	5.80 (s, 2H)	51.6	-
7	6.89 (s, 2H)	113.2, 114.4	-
	-	126.7, 128.3	-
12	7.28-7.89 (m, 4H)	131.0, 132.4, 138.9, 139.2	-
2	11.94 (s, 1H)	144.7	-

1f Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.6) asidik karaktere sahip C^2H hidrojenleri $\delta = 11.94$ ppm'de, 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.10$ ppm'de triplet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.52$ ppm'de quartet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.13$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz) $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, hidrojenleri $\delta = 4.81$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz) olarak gözlemlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ hidrojenleri $\delta = 3.82$ ve $\delta = 3.89$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ hidrojenleri $\delta = 5.74$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ hidrojenleri $\delta = 6.89$ ppm'de singlet, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait ait aromatik hidrojenler $\delta = 7.28-7.89$ ppm'de multipler olarak gözlemlenmektedir.

1f Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.6) asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonu $\delta = 144.7$ ppm'de, 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 14.9$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 48.0$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 66.8$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 68.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ grubuna ait karbonlardan $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ karbonları $\delta = 56.7$ ve $\delta = 60.8$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ karbonu $\delta = 51.6$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ aromatik karbonları $\delta = 113.2, 114.4$ ve $126.7, 128.3$ ppm'de, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait ait aromatik karbonlar $\delta = 131.0, 132.4, 138.9, 139.2$ ppm'de gözlemlenmektedir.



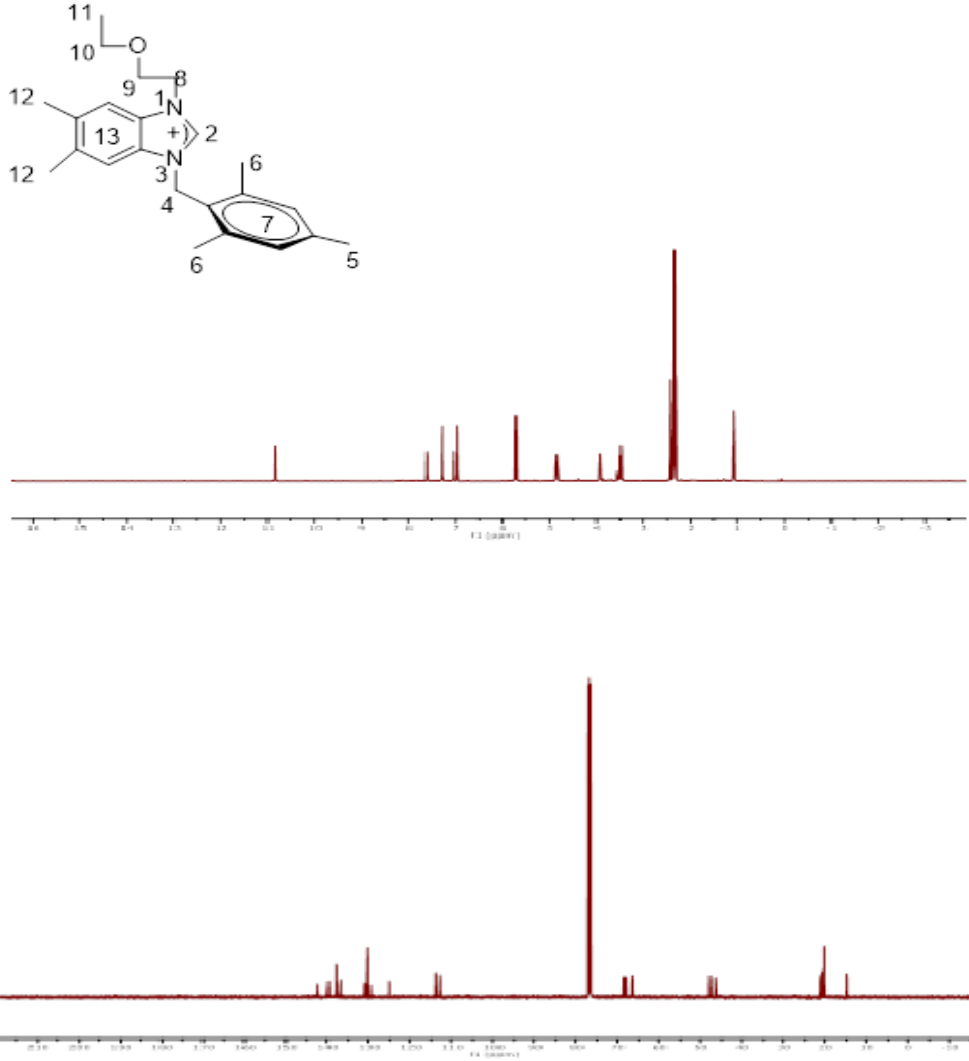
Şekil 3.7 1g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.7 1g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
11	1.08 (t, 3H)	15.2	7.0
5	2.31 (s, 3H)	20.5	-
12	2.40 (s, 6H)	21.1	-
10	3.53 (q, 2H)	47.8	7.0
9	3.95 (t, 3H)	66.7	7.1
8	4.78 (t, 2H)	68.9	7.1
4	5.72 (s, 2H)	56.4	-
13	7.22 (s, 2H)	113.9,114.3,128.2,129.6	-
6	7.37 (d, 1H)	130.5,131.9	7.8
5	7.53 (d, 1H)	136.9,138.1	7.8
2	11.7 (s, 1H)	143.8	-

1g Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.7) asidik karaktere sahip C^2H hidrojenleri $\delta = 11.7$ ppm'de, 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.08$ ppm'de triplet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.53$ ppm'de quartet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.95$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz) $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.78$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz) olarak gözlemlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ hidrojenleri $\delta = 2.31$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)-4$ hidrojenleri $\delta = 5.72$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ ait aromatik hidrojenleri $\delta = 7.37$ ve 7.53 ppm'de dublet ($J = 7.8$ Hz), $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 2.40$ ppm'de singlet, $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 7.22$ ppm'de singlet olarak gözlemlenmektedir.

1g Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.7) asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonu $\delta = 143.8$ ppm'de, 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 15.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 47.8$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 66.8$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 68.9$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ grubuna ait karbonlardan $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ karbonu $\delta = 20.6$ ppm'de $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ $\delta = 56.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ aromatik karbonları $\delta = 130.5, 131.9, 136.9, 138.1$ ppm'de, $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ grubuna ait $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ karbonları $\delta = 21.1$ ppm'de, $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ aromatik karbonlar $\delta = 113.9, 114.3, 128.2, 129.6$ ppm'de gözlemlenmektedir.



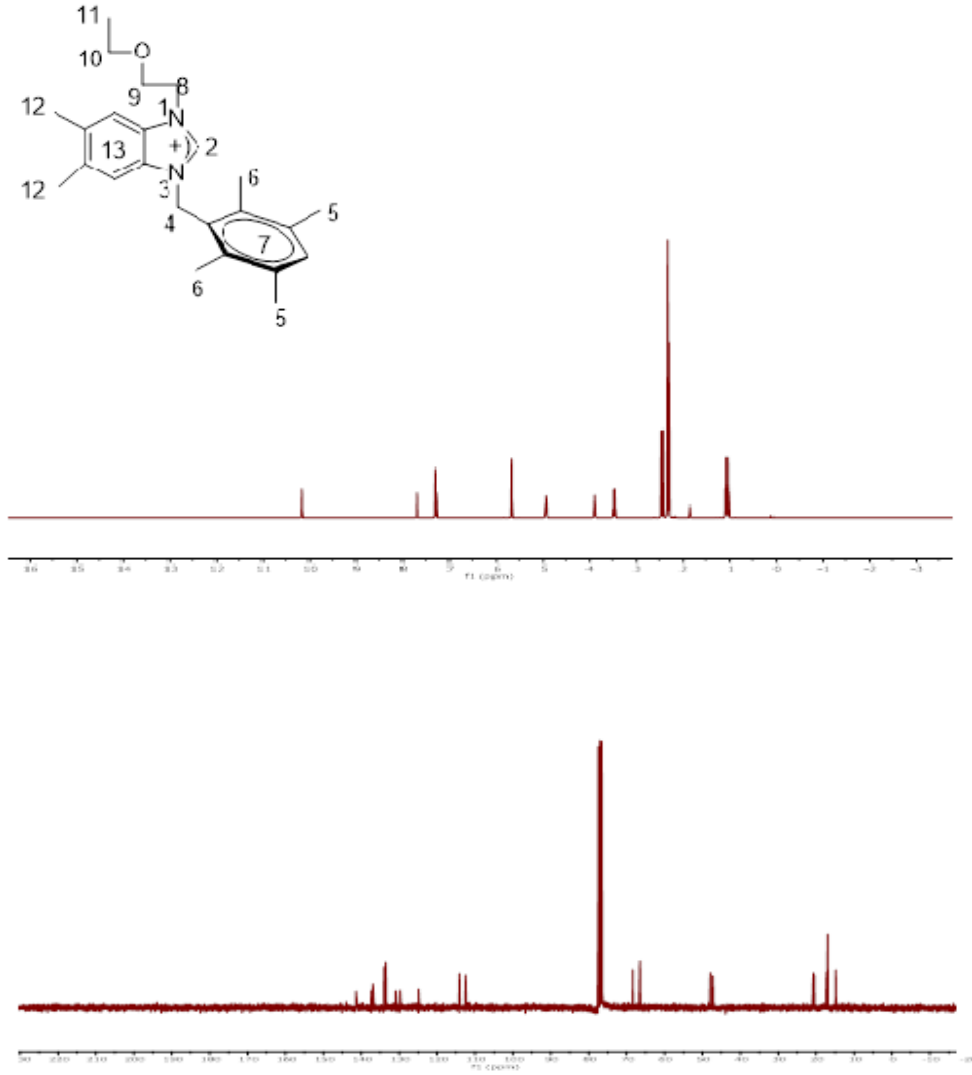
Şekil 3.8. 1h Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları

Çizelge 3.8. 1h Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR verileri

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
11	1.07 (t, 3H)	14.8	7.0
5	2.32 (s, 3H)	20.1	-
6	2.34 (s, 6H)	20.5	-
12	2.36 (s, 6H)	21.3	-
10	3.49 (q, 2H)	47.6	7.0
9	3.93 (t, 2H)	66.7	7.1
8	4.84 (t, 2H)	68.3	7.1
4	5.71 (s, 2H)	48.4	-
7	6.96 (s, 2H)	112.7, 113.8, 125.9, 128.2	-
13	7.61 (s, 2H)	129.4, 131.2, 133.4, 136.1	-
2	10.86 (s, 1H)	144.6	-

1h Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.8) asidik karaktere sahip C^2H hidrojenleri $\delta = 10.86$ ppm'de, 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.07$ ppm'de triplet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.49$ ppm'de quartet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.93$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz) $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, hidrojenleri $\delta = 4.84$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz) olarak gözlemlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ hidrojenleri $\delta = 2.32$ ve 2.34 ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ hidrojenleri $\delta = 5.71$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ hidrojeni $\delta = 6.96$ ppm'de singlet, $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ grubuna ait $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ hidrojenler $\delta = 2.36$ ppm'de, $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 7.61$ ppm'de singlet olarak gözlemlenmektedir.

1h Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.8) asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonu $\delta = 144.6$ ppm'de, 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 14.8$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 47.6$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 66.7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 68.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ grubuna ait karbonlardan $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ karbonları $\delta = 20.1$ ve 20.5 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ karbonu $\delta = 48.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ aromatik karbonları $\delta = 112.7$, 113.8 , 125.9 , 128.2 ppm'de, $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ grubuna ait $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ karbonlar $\delta = 21.3$ ppm'de, $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ grubuna ait aromatik karbonlar $\delta = 129.4$, 131.2 , 133.4 , 136.1 ppm'de singlet olarak gözlemlenmektedir.



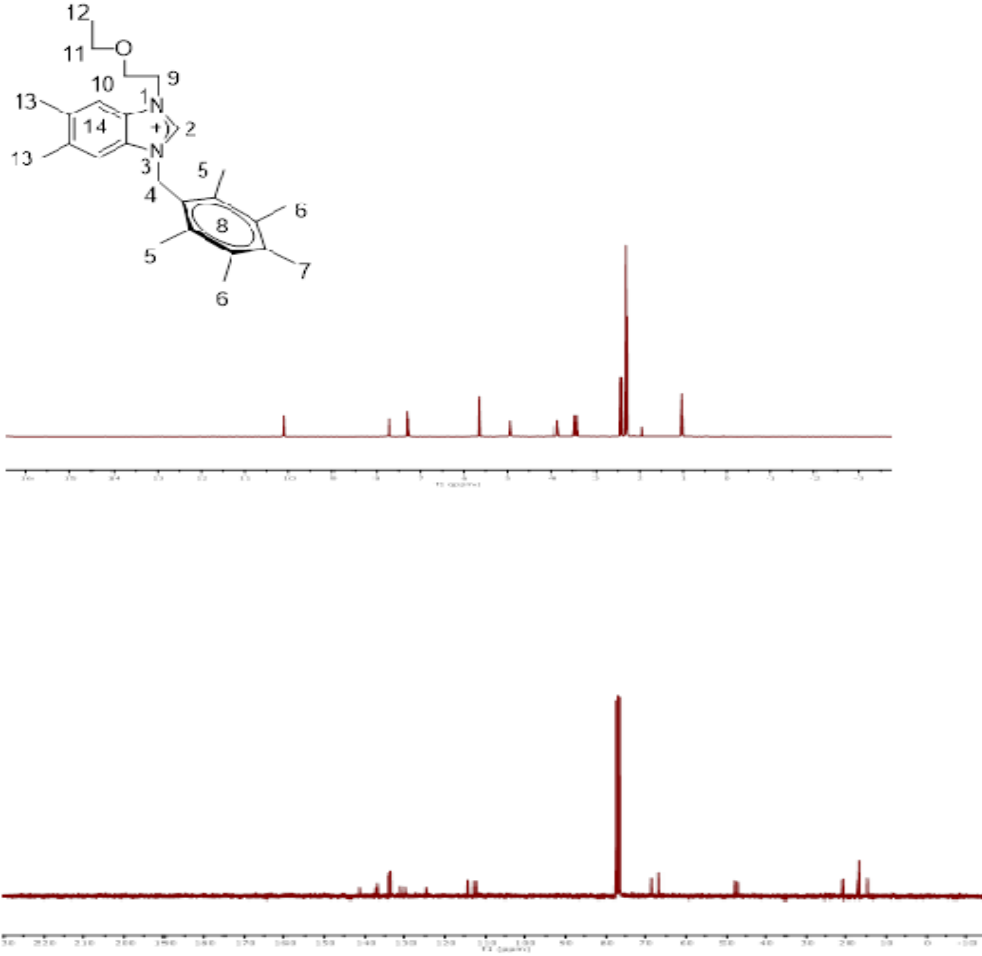
Şekil 3.9. 1i. Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.9. 1i Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
11	1.04 (t, 3H)	14.8	7.0
5	2.28(s, 6H)	18.9	-
6	2.31(s, 6H)	20.5	-
12	2.45 (s, 6H)	20.7	-
10	3.46 (q, 2H)	47.9	7.0
9	3.97 (t, 2H)	66.5	7.1
8	4.94 (t, 2H)	68.3	7.1
4	5.67 (s, 2H)	49.4	-
7	7.21(s, 2H)	112.5,114.1, 124.9, 129.7	-
13	7.66 (s, 2H)	131.3	-
	-	132.3,135.4,137.2,138.4	-
2	10.14 (s, 1H)	143.3	-

1i Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.9) asidik karaktere sahip C^2H hidrojenleri $\delta = 10.14$ ppm'de, 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.04$ ppm'de triplet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.46$ ppm'de quartet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.97$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz) $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, hidrojenleri $\delta = 4.94$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz) olarak gözlemlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ hidrojenleri $\delta = 2.28$ ve 2.31 ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ hidrojeni $\delta = 7.66$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ hidrojenleri $\delta = 5.67$ ppm'de singlet, $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ grubuna ait hidrojenleri $\delta = 2.45$ ppm'de, $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 7.21$ ppm'de singlet olarak gözlemlenmektedir.

1i Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.9) asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonu $\delta = 143.3$ ppm'de, 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 14.8$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 47.9$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 66.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 68.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ grubuna ait karbonlardan $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ karbonları $\delta = 18.9$ ve 20.5 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ grubuna ait karbon $\delta = 49.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ grubuna ait aromatik karbonlar $\delta = 131.3, 132.3, 135.4, 137.2, 138.4$ ppm'de, $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ grubuna ait $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ karbonu $\delta = 20.7$ ppm'de, aromatik karbonlar $\delta = 112.5, 114.1, 124.9, 129.7$ ppm'de gözlemlenmektedir.



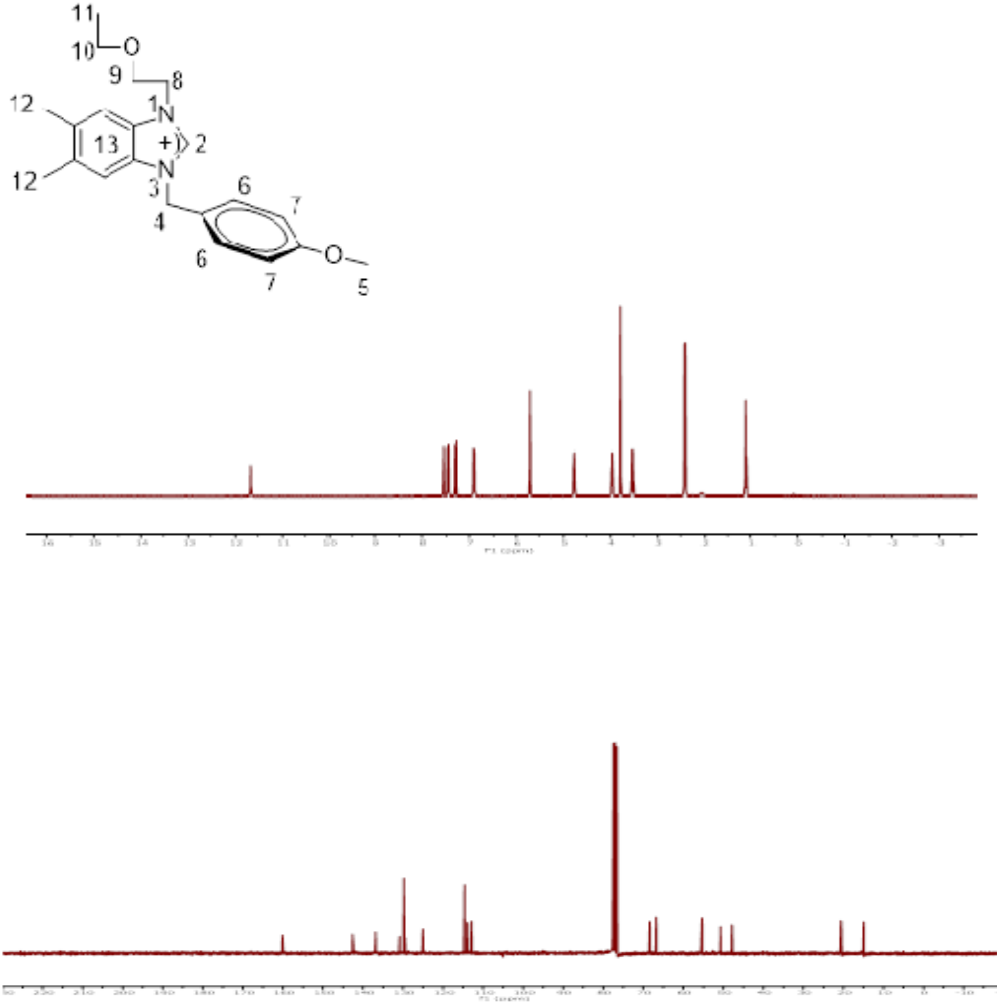
Şekil 3.10. 1j Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.10. 1j Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
12	1.08 (t, 3H)	14.7	7.0,
5	2.27 (s, 6H)	16.9	-
6	2.30(s, 6H)	18.4	-
7	2.41 (s, 3H)	20.5	-
13	2.44 (s, 6H)	21.6	-
11	3.45 (q, 2H)	47.3	7.0
10	3.89 (t, 2H)	66.5	7.1
9	4.85 (t, 2H)	68.3	7.1
4	5.66 (s, 2H)	48.8	-
8	-	112.5,114.1, 124.9, 129.7,131.3	-
14	7.56 (s, 2H),	138.5, 139,2	-
2	10.11 (s, 1H)	142.8	-

1j Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.10) asidik karaktere sahip C^2H hidrojenleri $\delta = 10.11$ ppm'de, 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.08$ ppm'de triplet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.45$ ppm'de quartet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.89$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz) $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, hidrojenleri $\delta = 4.85$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz) olarak gözlemlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 hidrojenleri $\delta = 2.27, 2.30, 2.41$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 hidrojenleri $\delta = 5.66$ ppm'de singlet, $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ grubuna ait hidrojenleri $\delta = 2.44$ ppm'de singlet, $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 7.56$ ppm'de singlet olarak gözlemlenmektedir.

1i Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.10) asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonu $\delta = 142.8$ ppm'de, 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 14.7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 47.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 66.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 68.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 grubuna ait karbonlardan $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 karbonları $\delta = 112.5, 114.1, 124.9, 129.7, 131.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 grubuna ait karbonlar $\delta = 16.9, 18.4, 20.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 grubuna ait karbonu $\delta = 48.8$ ppm'de, $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ grubuna ait $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ karbonu $\delta = 21.6$ ppm'de, aromatik karbonlar $\delta = 138.5, 139.2$ ppm'de gözlemlenmektedir.



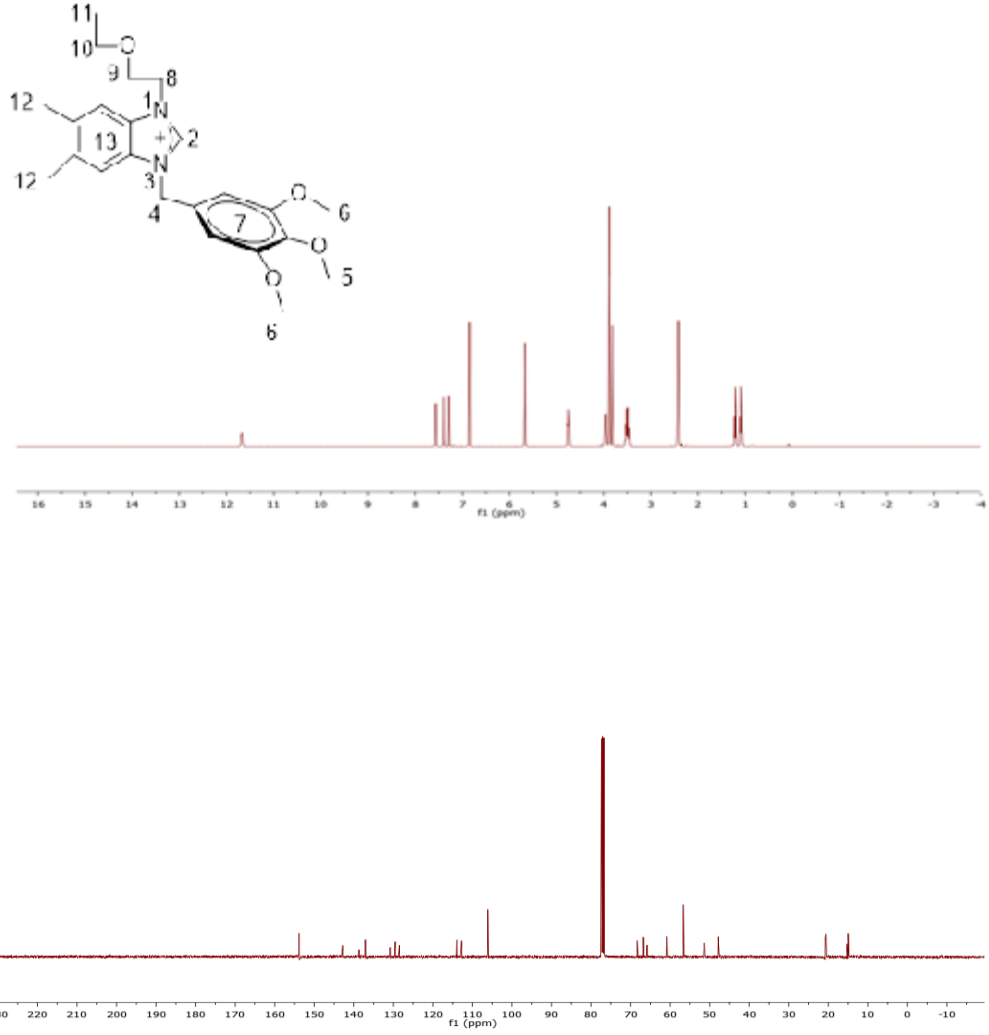
Şekil 3.11. 1k Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.11. 1k Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
11	1.10 (t, 3H)	15.0	7.0
12	2.39 (s, 6H)	21.1	-
5	3.72(s, 3H)	47.8	-
10	3.50 (q, 2H)	48.4	7.0
9	3.95 (t, 2H)	66.7	7.1
8	4.88 (t, 2H)	68.4	7.1
4	5.72 (s, 2H)	55.3	-
6	7.16 (d, ,2H)	112.6, 113.9	8.4
7	7.35 (d, 2H)	114.8, 121.3	8.4
13	7.52 (s, 2H)	136.8, 139.1	-
2	11.66 (s, 1H)	142.6	-

1k Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.11) asidik karaktere sahip C^2H hidrojenleri $\delta = 11.66$ ppm'de, 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.10$ ppm'de ($J=7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.50$ ppm'de triplet ($J = 7.0$ Hz) $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, hidrojenleri $\delta = 3.95$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, hidrojenleri $\delta = 4.88$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz) olarak gözlemlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 3.72$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 hidrojenlerinden $\delta = 5.72$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 7.16$ ppm'de dublet ($J = 7.8$ Hz) ve $\delta = 7.35$ ppm'de dublet ($J = 7.8$ Hz), $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 7.52$ ppm'de singlet, $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ hidrojenler $\delta = 2.39$ ppm'de singlet olarak gözlemlenmektedir.

1k Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.11) asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonu $\delta = 142.6$ ppm'de, 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 15.0$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 48.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 66.7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 68.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 grubuna ait karbonlardan $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 51.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 grubuna ait aromatik karbonlar $\delta = 112.8, 113.9, 114.8, 121.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 55.3$ ppm'de, $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ grubuna ait aromatik karbonlar $\delta = 136.8, 139.1$ ppm'de singlet, $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ait karbonlar $\delta = 21.1$ ppm'de singlet olarak gözlemlenmektedir.



Şekil 3.12. 11 Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.12.11 Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

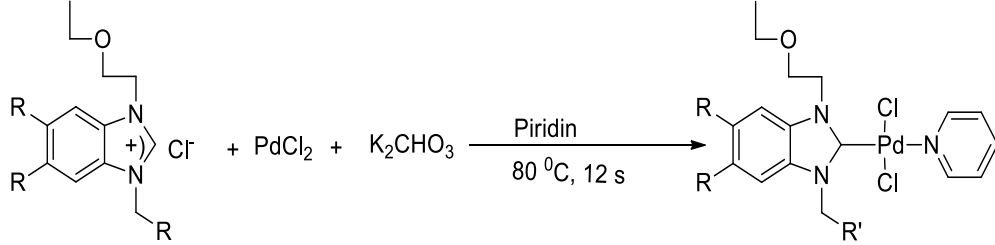
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
11	1.09 (t, 3H)	15.0	7.0,
12	2.40 (s, 6H)	20.8	-
10	3.46 (q, 2H)	47.8	7.0
6	3.82 (s, 3H)	56.8	-
5	3.88 (s, 6H)	60.2	-
9	3.93 (t, 2H)	66.7	7.1
8	4.84 (t, 2H)	68.4	7.1
4	5.67 (s, 2H)	51.4	-
7	6.85 (s, 2H)	113.2, 114.4	-
13	7.39, 7.56 (s, 2H)	126.7, 128.3	-
	-	131.0, 132.4, 138.9, 139.2	-
2	10.86(s, 1H)	142.8	-

II Bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.12) asidik karaktere sahip C^2H hidrojenleri $\delta=11.68$ ppm'de, 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.09$ ppm'de triplet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.46$ ppm'de quartet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.93$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz) $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, hidrojenleri $\delta = 4.75$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz) olarak gözlemlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ hidrojenleri $\delta = 3.82$ ve 3.88 ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ hidrojenlerinden $\delta = 5.67$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 6.85$ ppm'de singlet, $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ grubuna ait hidrojenler $\delta = 2.40$ ppm'de singlet, $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 7.39$ ve $\delta = 7.56$ ppm'de singlet olarak gözlemlenmektedir.

II Bileşiminin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.12) asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonu $\delta = 142.8$ ppm'de, 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 15.0$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 47.8$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 66.7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 68.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ grubuna ait karbonlardan $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ karbonu $\delta = 56.8, 60.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ grubuna ait aromatik karbonlar $\delta = 113.2, 114.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ karbonu $\delta = 51.4$ ppm'de, $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 20.8$ ppm'de, $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ grubuna ait aromatik karbonlar $\delta = 126.7, 128.3, 131.0, 132.4, 138.9, 139.2$ ppm'de gözlemlenmektedir.

3.2. Palladyum-PEPPSİ NHC Komplekslerinin Sentezi

Pd-PEPPSİ-NHC kompleksleri, (**1a-1**) karben öncülleri PdCl₂ ve piridin varlığında 80 °C sıcaklıkta shclenk tekniği kullanılarak sentezlenmesi sonucu elde edildi.



R: H, CH₃

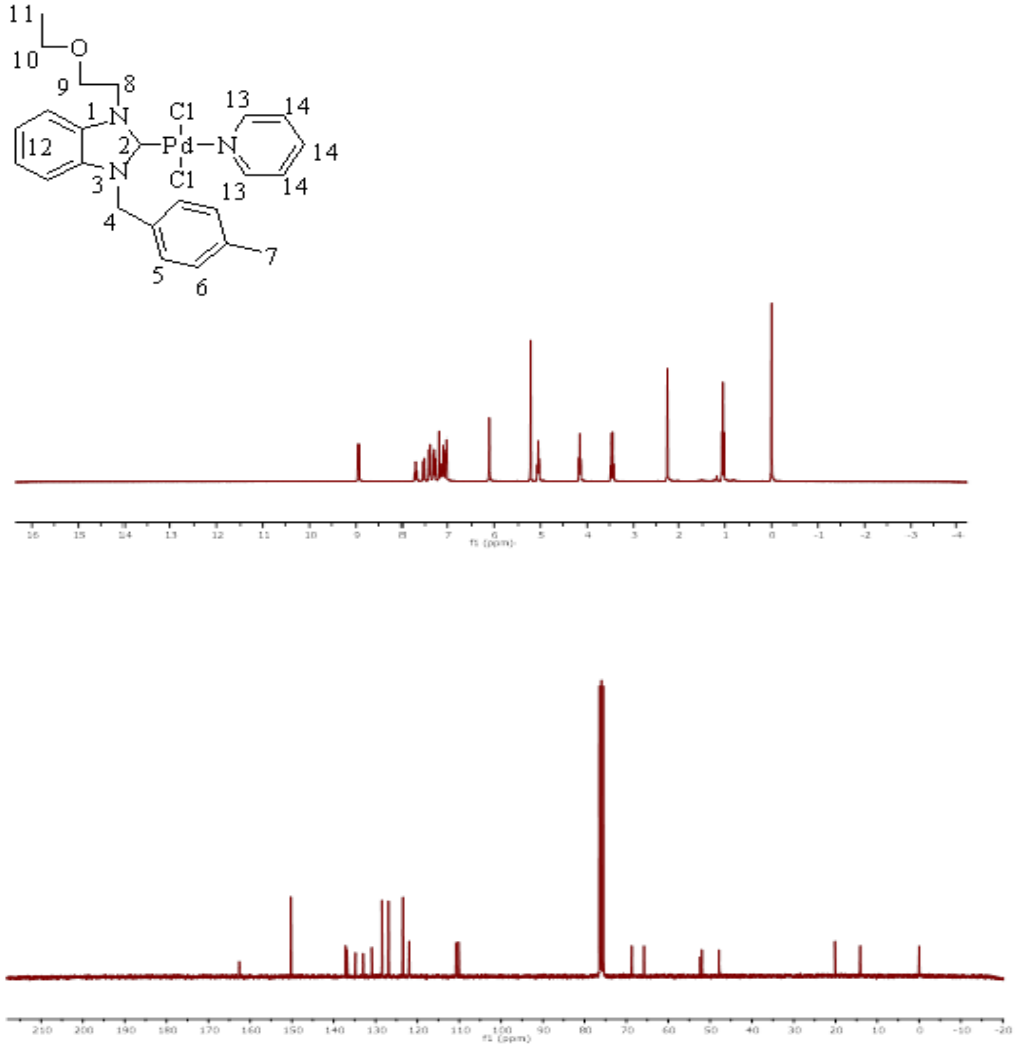
R': CH₂C₆H₄(CH₃)-4
CH₂C₆H₂(CH₃)₃-2,4,6
CH₂C₆H(CH₃)₄-2,3,5,6
CH₂C₆(CH₃)₅-2,3,4,5,6
CH₂C₆H₄(OCH₃)-4
CH₂C₆H₂(OCH₃)₃-3,4,5

Şema 3.3. Sentezlenen palladyum kompleksleri

Sentezlenen Pd-NHC komplekslerinin;

- Suzuki-Miyaura Çapraz Eşleşme Reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri
- Mizoroki-Heck Çapraz Eşleşme Reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri incelendi.

Sentezlenen Pd-PEPPSİ-NHC komplekslerine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları Şekil 3.13-3.24'de sunulmuştur. Bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre yorumlanan NMR verileri Çizelge 3.13-3.24' de verilmiştir.



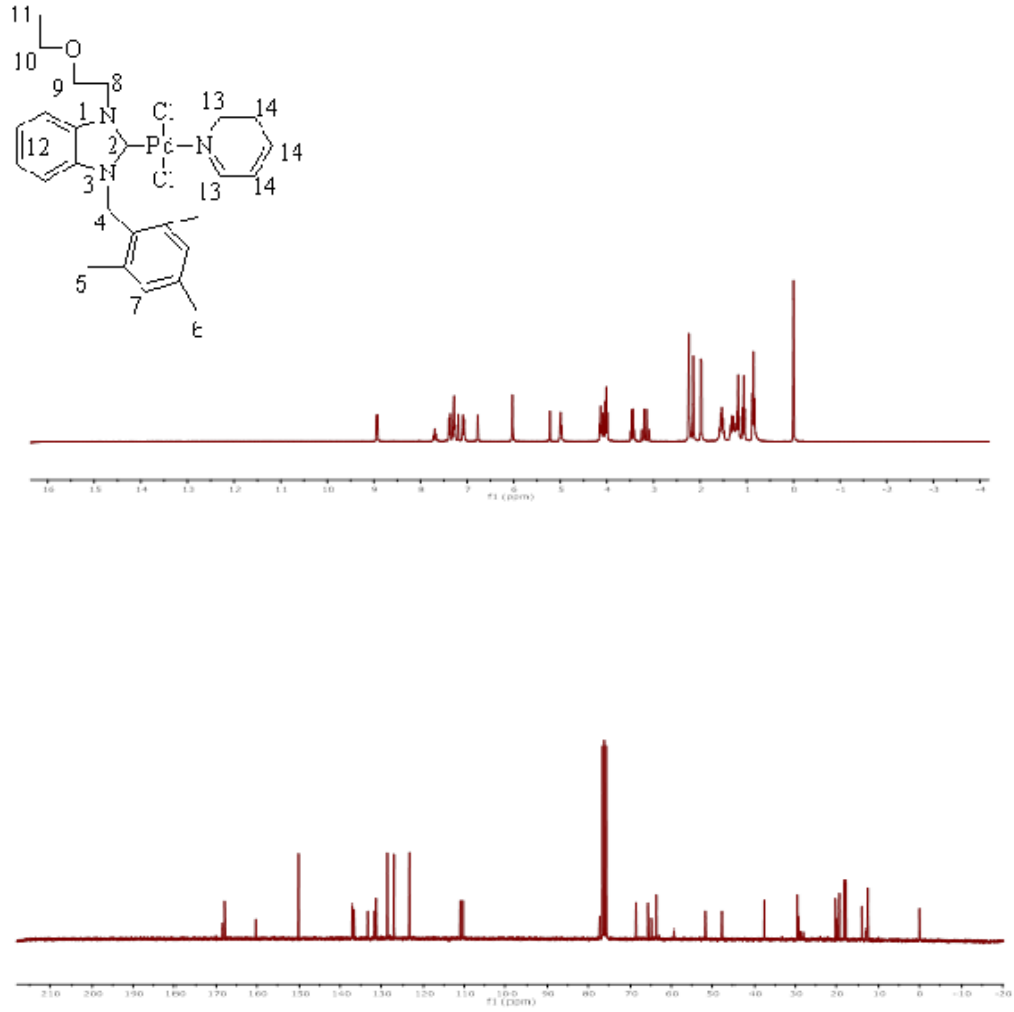
Şekil 3.13. 2a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.13. 2a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
11	1.04 (t, 3H)	14.5	7.0
5	2.25(s, 3H)	20.2	-
10	3.44(q, 2H)	48.7	7.0
9	4.26 (t, 2H)	66.7	7.1
8	5.03 (t, 2H)	68.5	7.1
4	6.14(s, 2H)	53.8	-
6	7.19(d, 2H)	127.3,128.4	7.8
7	7.39(d, 2H)	130.9,132.7	7.8
12	6.88-7.23 (m, 4H)	110.3, 110.9,122.2,123.7	-
14	7.25-7.85 (m, 3H)	134.8,136.6,137.4	-
13	8.95 (d, 2H)	150.6,151.4	5.6
2	-	163.1	-

2a Bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.13) 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.04$ ppm'de triplet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.44$ ppm'de quartet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.26$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz) $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, hidrojenleri $\delta = 5.03$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz) olarak gözlemlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ hidrojenleri $\delta = 2.25$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ hidrojenleri $\delta = 6.14$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ hidrojenleri $\delta = 7.19$ ppm'de dublet ($J = 7.8$ Hz) ve $\delta = 7.39$ ppm'de dublet ($J = 7.8$ Hz), $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 6.88-7.75$ ppm'de multipler, pridin grubuna ait NC_5H_5 hidrojenler $\delta = 8.95$ ($J = 5.6$ Hz), ppm'de dublet olarak gözlemlenmektedir. Spektrumda görünen diğer pikler ise çözücü olarak kullanılan hekzan ve dietiletere ait pikler olup birçok yöntem denenmesine rağmen bileşikten uzaklaştırılamamıştır.

2a Bileşiminin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.13) 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 14.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 48.7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 66.7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 68.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ grubuna ait karbonlardan $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ karbonu $\delta = 20.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ karbonu $\delta = 53.8$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ aromatik karbonları $\delta = 127.35, 128.41, 130.96, 132.79$ ppm'de, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik karbonlar $\delta = 110.32, 110.88, 122.19, 123.75$ ppm'de, Pd-karben piki $\delta = 16163.1$ ppm'de gözlemlenmektedir.



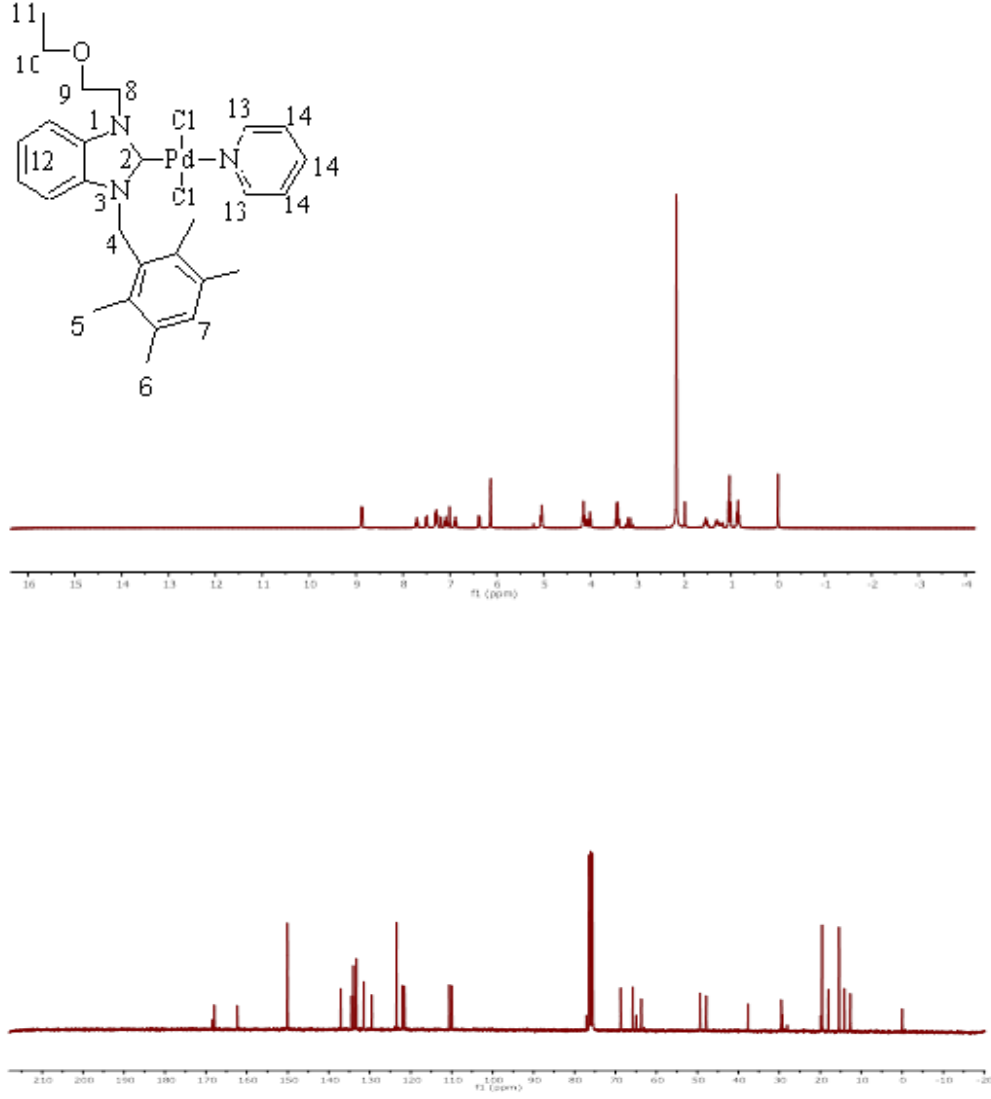
Şekil 3.14. 2b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.14. 2b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
12	1.05 (t, 3H)	14.5	7.0
6	2.27 (s, 3H)	20.7	-
5	2.32 (s, 6H)	21.4	-
11	3.46 (q, 2H)	48.6	7.0
10	4.31 (t, 2H)	66.3	7.1
9	5.03 (t, 2H)	69.2	7.1
4	5.27 (s, 2H)	53.6	-
7	7.01 (s, 2H)	112.2, 113.4	-
8	-	123.6, 127.3, 128.2, 131.2	-
13	7.28-7.78(m, 4H)	132.4, 134.3, 137.9, 139.6	-
14	8.93 (d, 2H)	150.6, 151.2	5.6
2	-	163.4	-

2b Bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.14) 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.05$ ppm'de triplet ($J = 7,0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.46$ ppm'de quartet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.31$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz) $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, hidrojenleri $\delta = 5.03$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz) olarak gözlemlenmektedir. 2,4,6-trimetilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ hidrojenleri $\delta = 2.27$ ve 2.31 ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ hidrojenlerinden $\delta = 5.27$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 7.01$ ppm'de singlet, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 7.28$ 7.78 ppm'de multipllet, pridin grubuna ait NC_5H_5 hidrojenler $\delta = 8.92$ ($J = 5.6$ Hz), ppm'de dublet olarak gözlemlenmektedir. Spektrumda görünen diğer pikler ise çözücü olarak kullanılan hekzan ve dietiletere ait pikler olup birçok yöntem denenmesine rağmen bileşikten uzaklaştırılamamıştır.

2b Bileşiminin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.14) 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 14.9$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 47.0$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 66.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 68.7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ grubuna ait karbonlardan $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ karbonu $\delta = 20.2$ ve 21.4 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ grubuna ait aromatik karbonlar $\delta = 112.3$, 113.4 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ karbonu $\delta = 53.6$ ppm'de, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik karbonlar $\delta = 132.4$, 134.3 , 137.9 , 139.6 ppm'de, Pd- karben piki $\delta = 163.4$ ppm'de gözlemlenmektedir.



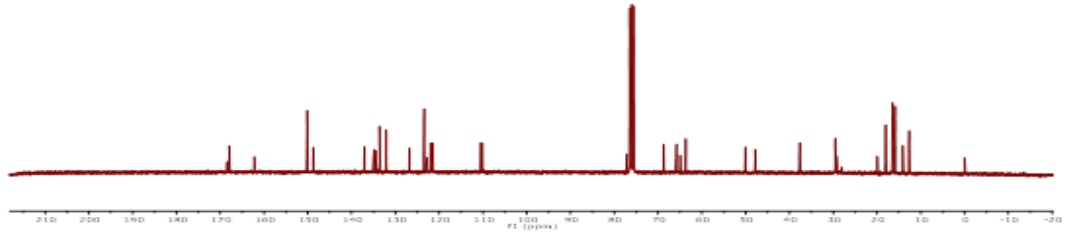
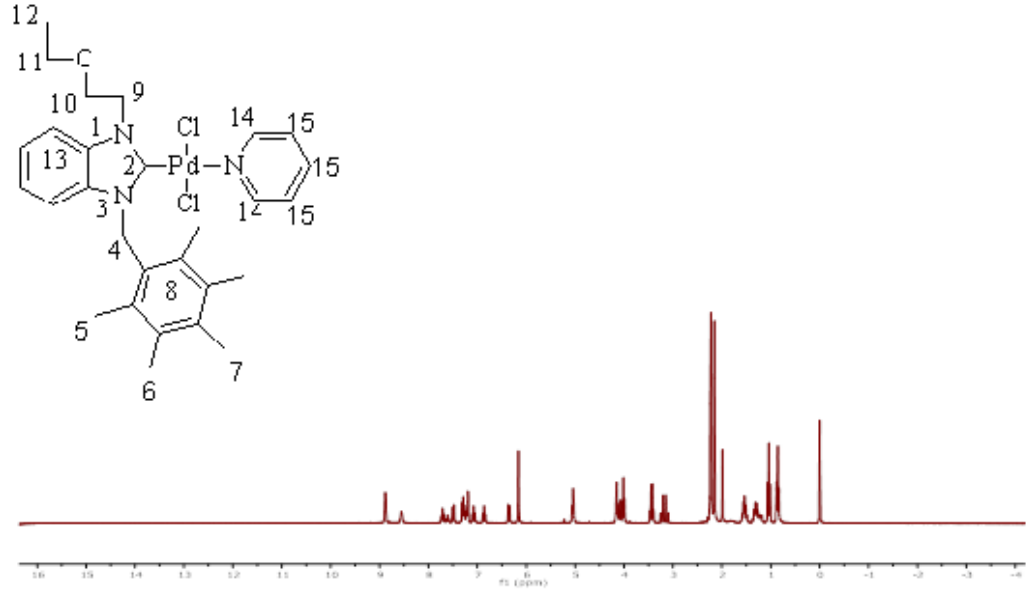
Şekil 3.15. 2c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.15. 2c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
11	1.04 (t, 3H)	15.1	7.0
5	2.17 (s, 12H)	16.4	-
10	3.48 (q, 2H)	47.8	7.0
9	4.03 (t, 2H)	67.1	7.1
7	4.98 (t, 2H)	69.3	7.1
4	6.14 (s, 2H)	50.1	-
6	6.42 (d, 1H)	112.3	8.4
13	6.91-7.42 (m, 4H)	125.3, 127.6, 128.2, 131.2	-
14	7.43-7.72(m, 3H)	134.8, 136.6, 137.4	5.2
13	8.89 (d, 2H)	151.3, 152.1	5.2
2	-	163.5	-

2c Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.15) 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.04$ ppm'de triplet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.48$ ppm'de quartet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.03$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz) $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, hidrojenleri $\delta = 4.98$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz) olarak gözlemlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ hidrojenleri $\delta = 2.17$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ hidrojenleri $\delta = 6.14$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ hidrojeni $\delta = 6.42$ ppm'de dublet ($J = 8.4$ Hz) $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 6.91-7.42$ ppm'de multipler olarak gözlemlenmektedir. piridin grubuna ait NC_5H_5 hidrojenler $\delta = 8.89$ ppm Ddublet ($J = 5.2$ Hz), spektrumda görünen diğer pikler ise çözücü olarak kullanılan hekzan ve dietiletere ait pikler olup birçok yöntem denenmesine rağmen bileşikten uzaklaştırılmamıştır.

2c Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.15) 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 15.1$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 47.8$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 67.1$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 69.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ grubuna ait karbonlardan $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ karbonları $\delta = 16.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ karbonu $\delta = 50.1$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ aromatik karbonu $\delta = 112.3$ ppm'de, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik karbonlar $\delta = 125.3, 127.6, 128.2, 131.2$ ppm'de, Pd-karben piki $\delta = 163.5$ ppm'de gözlemlenmektedir.



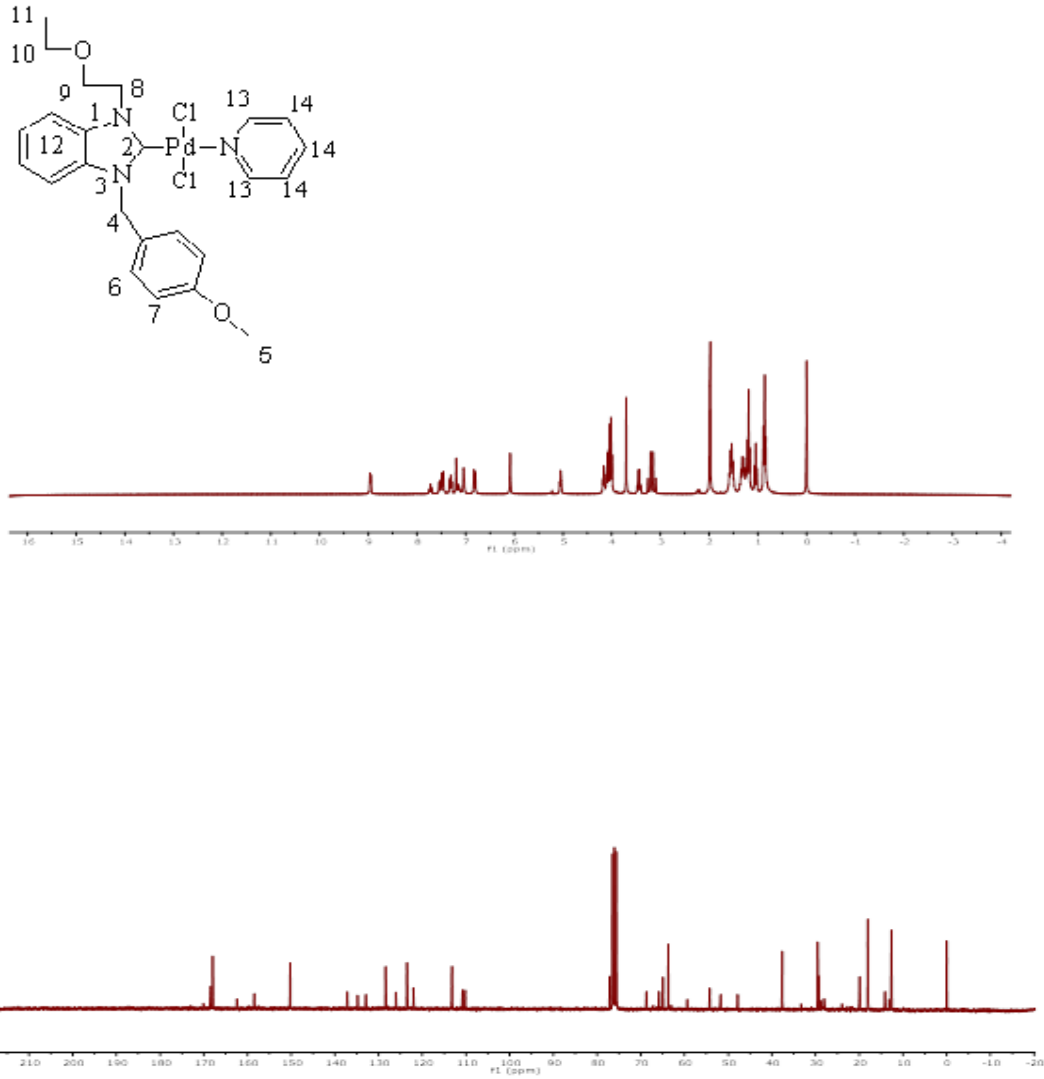
Şekil 3.16. 2d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.16. 2d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
12	1.06 (t, 3H)	14.5	7.0
7	2.05 (s, 3H)	17.1	-
5	2.18 (s, 6H)	18.5	-
6	2.21 (s, 6H)	19.2	7.0
11	3.38 (q, 2H)	47.9	7.1
10	3.51 (t, 2H)	66.3	7.1
9	4.27 (t, 2H)	68.5	-
4	6.18 (s, 2H)	51.2	5.2
13	6.96-7.86 (m, 4H)	112.9, 114.5, 122.3, 125.2	-
15	7.05-7.75 (m, 3H)	133.3, 134.6, 136.5	-
8	-	129.9, 128.2, 131.2, 132.4	-
14	8.91 (d, 2H)	151.3, 152.4	5.2
2	-	163.3	-

2d Bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.16) 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.06$ ppm'de triplet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.38$ ppm'de quartet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.51$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz) $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, hidrojenleri $\delta = 4.27$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz) olarak gözlemlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$ grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$ hidrojenleri $\delta = 2.05, 2.18$ ve 2.21 ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$ hidrojenleri $\delta = 6.18$ ppm'de singlet, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 6.96- 7.786$ ppm'de multipler olarak gözlemlenmektedir. Pridin grubuna ait H piki 163.3 ppm'de gözlemlenmektedir. Spektrumda görünen diğer pikler ise çözücü olarak kullanılan hekzan ve dietiletere ait pikler olup birçok yöntem denenmesine rağmen bileşikten uzaklaştırılamamıştır.

2d Bileşiminin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.16), 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 14.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 47.9$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 66.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 68.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$ grubuna ait karbonlardan $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$ karbonları $\delta = 112.9, 114.5, 122.3, 125.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$ grubuna ait karbonlar $\delta = 17.1$ ve $18.5, 19.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$ grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$ grubuna ait karbonu $\delta = 51.2$ ppm'de, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik karbonlar $\delta = 128.2, 129.9, 131.2, 132.4$ ppm'de, Pd karben piki $\delta = 163.3$ ppm'de gözlemlenmektedir.



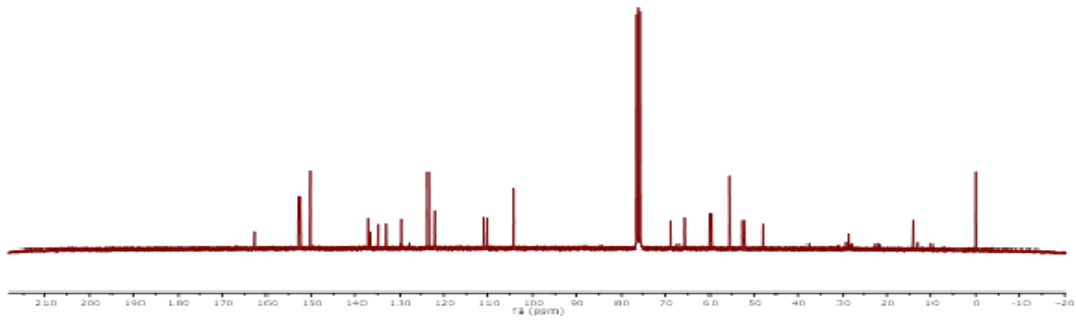
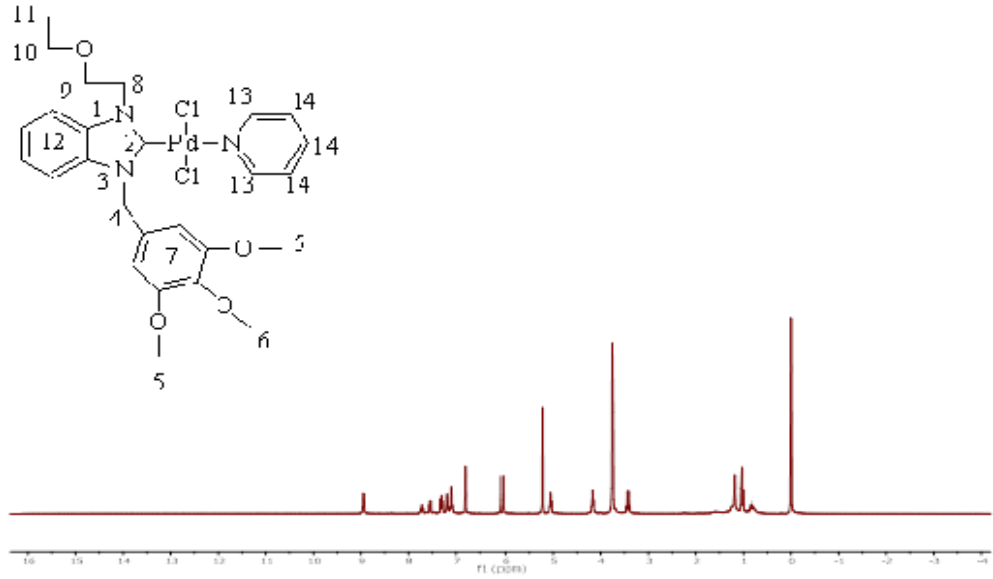
Şekil 3.17. 2e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.17. 2e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
11	1.07 (t, 3H)	14.7	6.9
10	3.38 (q, 2H)	48.2	6.9
5	3.66 (s, 3H)	65.1	-
9	3.99 (t, 2H)	66.8	7.0
8	4.84 (t, 2H)	68.4	7.0
4	5.77 (s, 2H)	53.4	-
6	6.9 (d, 2H)	111.3, 112.7	8.8
7	7.13(d, 2H)	114.7, 115.2	8.8
12	7.49-7.83 (m, 4H)	128.8, 130.1, 133.4, 135.0,138.2	-
13	8.91(d, 2H)	151.3,152.1	5.2
2	-	163.4	-

2e Bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.17) 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.07$ ppm'de triplet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.38$ ppm'de quartet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.66$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz) $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, hidrojenleri $\delta = 4.12$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz) olarak gözlemlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)-4$ grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)-4$ hidrojenleri $\delta = 3.81$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ hidrojenleri $\delta = 6.24$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)-4$ hidrojenleri $\delta = 6.9$ ppm'de dublet ($J = 8.8$ Hz) ve $\delta = 7.13$ ppm'de dublet ($J = 8.8$ Hz), $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 6.88-7.75$ ppm'de multipler, pridin grubuna ait NC_5H_5 hidrojenler $\delta = 8.94$ ($J = 5.2$ Hz), ppm'de dublet olarak gözlemlenmektedir. Spektrumda görünen diğer pikler ise çözücü olarak kullanılan hekzan ve dietiletere ait pikler olup birçok yöntem denenmesine rağmen bileşikten uzaklaştırılamamıştır.

2e Bileşiminin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.17) 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 14.7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 48.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 66.8$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 68.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)-4$ grubuna ait karbonlardan $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)-4$ karbonu $\delta = 65.1$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)-4$ karbonu $\delta = 53.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)-4$ aromatik karbonları $\delta = 111.3, 112.4, 114.7, 115.2$ ppm'de, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik karbonlar $\delta = 128.8, 130.1, 133.3, 135.0, 138.2$ ppm'de, Pd- karben piki $\delta = 163.4$ ppm'de gözlemlenmektedir.



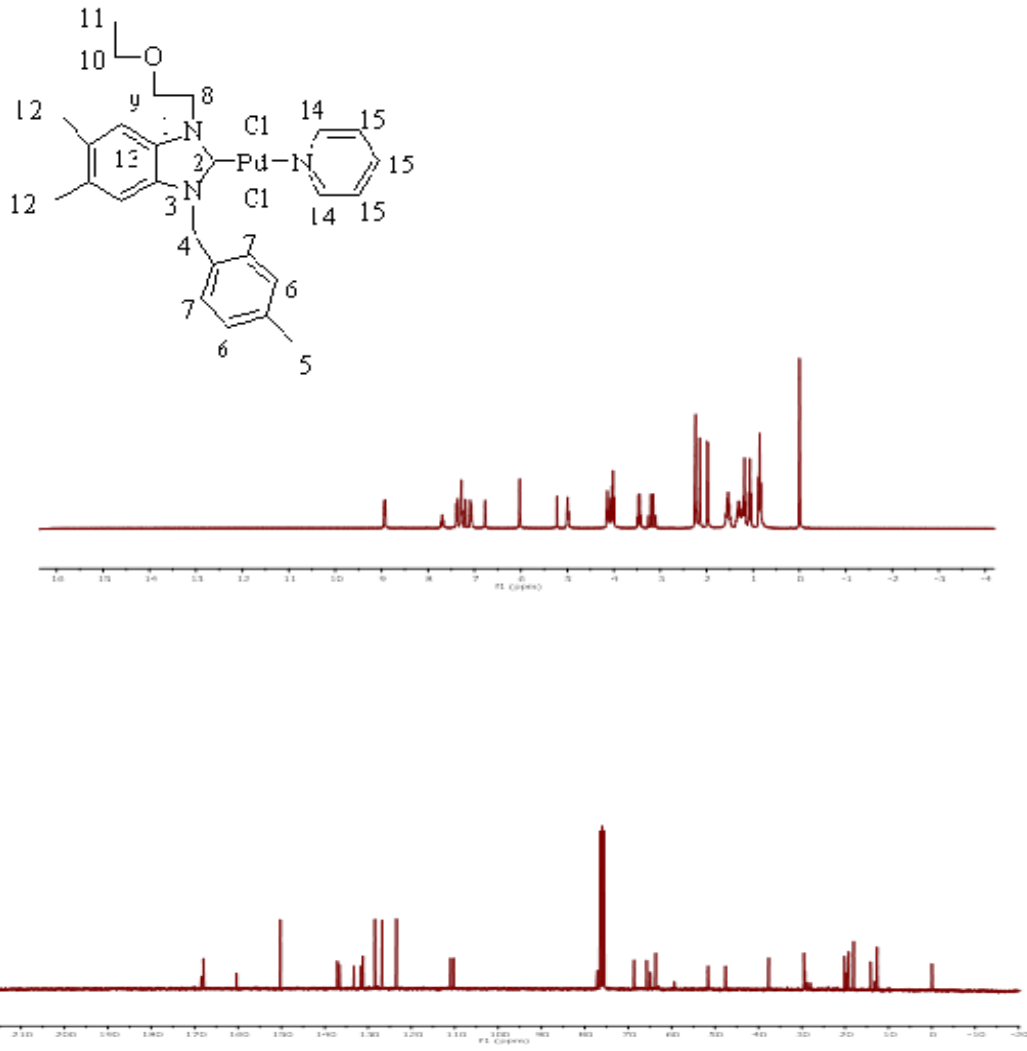
Şekil 3.18. 2f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.18. 2f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
12	1.08(t, 3H)	15.0	7.0
11	3.48 (q, 2H)	48.3	7.0
6	3.85 (s, 3H)	52.3	-
5	3.89 (s, 6H)	56.7	-
10	4.27 (t, 2H)	66.3	7.1
9	5.11 (t, 2H)	68.5	7.1
4	6.12 (s, 2H)	60.8	-
7	6.92 (s, 2H)	106.1	-
13	7.24-7.89(m, 4H)	123.4, 124.7, 131.3, 133.1	-
8	-	135.0, 137.2, 138.4	-
14	8.98(d, 2H)	151.4, 153.2	5.2
2	-	163.6	-

2f Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.18) 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.08$ ppm'de triplet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.48$ ppm'de quartet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.27$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz) $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, hidrojenleri $\delta = 5.11$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz) olarak gözlemlenmektedir. 3,4,5-trimetoksibenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ hidrojenleri $\delta = 6.12$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ konumundaki hidrojenler $\delta = 3.85$ ppm'de ve $\delta = 3.89$ ppm singlet, , $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 6.92$ ppm'de singlet, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 7.24-7.89$ ppm'de multipler pridin grubuna ait NC_5H_5 hidrojenler $\delta = 8.98$ ($J = 5.2$ Hz), ppm'de dublet olarak gözlemlenmektedir. Spektrumda görünen diğer pikler ise çözücü olarak kullanılan hekzan ve dietiletere ait pikler olup birçok yöntem denenmesine rağmen bileşikten uzaklaştırılamamıştır.

2f Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.18), 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 15.0$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 48.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 66.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 68.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ grubuna ait karbonlardan $\delta = 52.3$ ppm'de, $\delta = 56.7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ grubuna ait aromatik karbonlar $\delta = 106.1$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ karbonu $\delta = 60.8$ ppm'de, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik karbonlar $\delta = 123.4, 124.7, 131.3, 133.1$ ppm'de, Pd- karben piki $\delta = 163.6$ ppm'de gözlemlenmektedir.



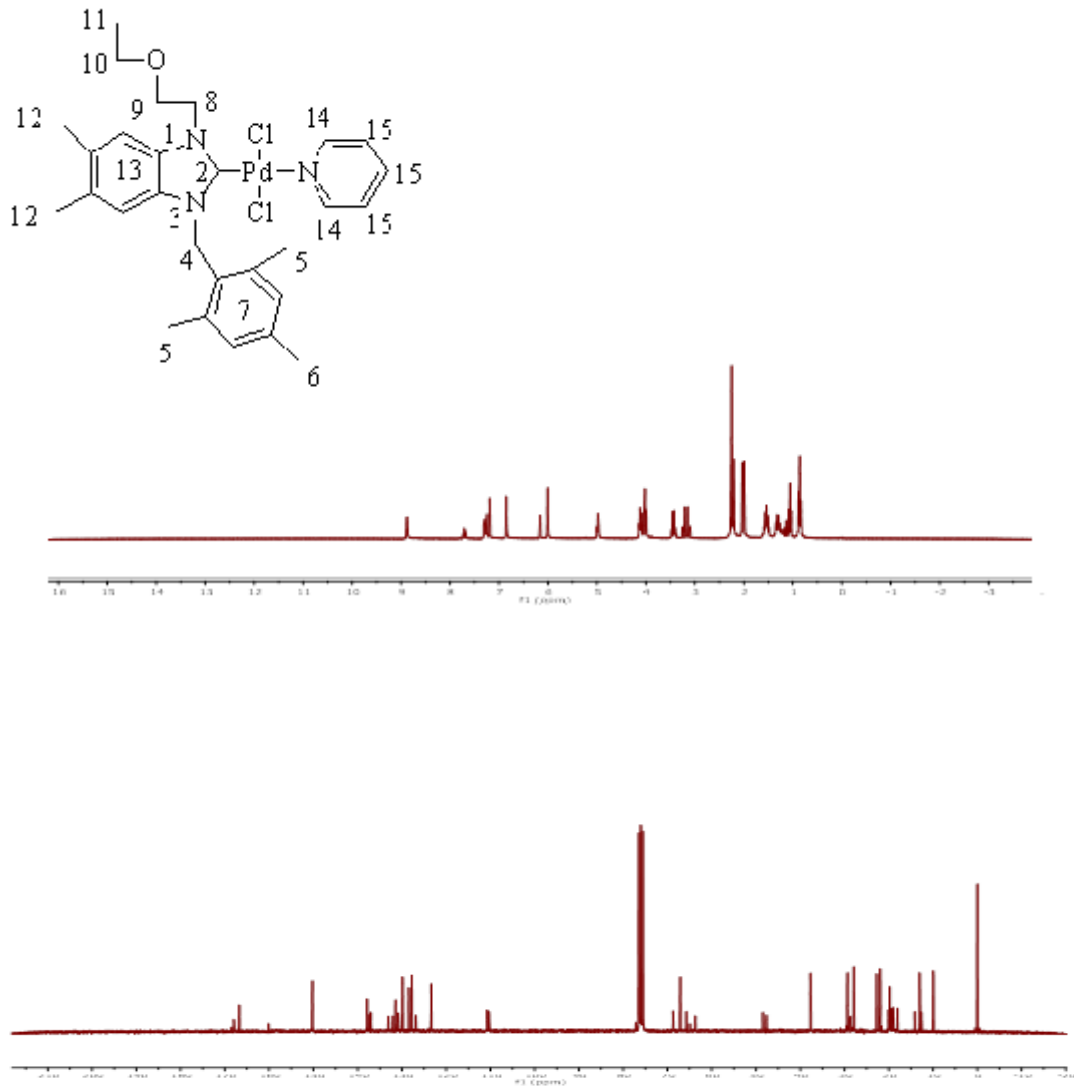
Şekil 3.19. 2g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.19. 2g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
11	1.09 (t, 3H),	14.9,	7.0
5	2.31 (s, 3H),	20.56,	-
12	2.40 (s, 6H),	21.1,	-
10	3.52 (q, 2H),	47.8,	-
9	3.95 (t, 2H),	66.8,	7.0,
8	4.78 (t, 2H),	68.9	7.1
4	5.72 (s, 2H),	52.4	7.1
13	7.22 (s 2H),	112.8, 113.9,	-
6	7.37 (d, 2H),	130.5, 131.98,	7.8
7	7.53 (d, 2H),	136.9, 138.1,	7.8
14	8.91(d, 2H),	152.2	5.2
2	-	163	-

2g Bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.19) 2-etoksietil grubuna $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.04$ ppm'de triplet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.44$ ppm'de quartet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.09$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz) $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, hidrojenleri $\delta = 5.04$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz) olarak gözlemlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ hidrojenleri $\delta = 2.17$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ hidrojenleri $\delta = 6.13$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ hidrojeni $\delta = 6.91$ ppm'de dublet ($J = 8.4$ Hz) $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 7.08-7.64$ ppm'de multipl olarak gözlemlenmektedir. piridin grubuna ait NC_5H_5 hidrojenler $\delta = 8.91$ ppm ($J = 5.2$ Hz), spektrumda görünen diğer pikler ise çözücü olarak kullanılan hekzan ve dietiletere ait pikler olup birçok yöntem denenmesine rağmen bileşikten uzaklaştırılmamıştır.

2g Bileşiminin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.19) 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 15.03$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 47.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 66.7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 68.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ grubuna ait karbonlardan $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ karbonları $\delta = 16.0$ ve 20.5 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ karbonu $\delta = 56.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ aromatik karbonu $\delta = 135.2$ ppm'de, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik karbonlar $\delta = 125.3, 127.6, 128.2, 131.2,$ ppm'de, Pd-karben piki $\delta = 163$ ppm'de gözlemlenmektedir.



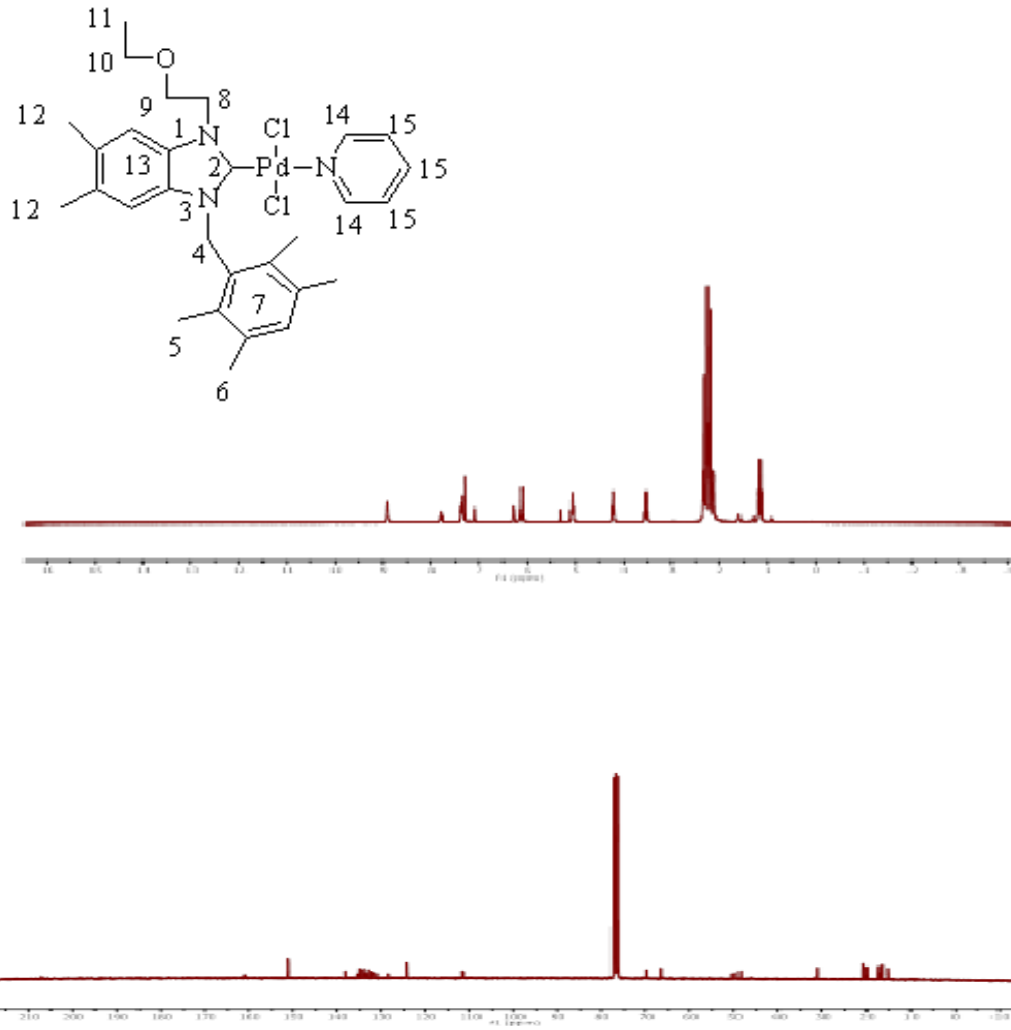
Şekil 3.20. 2h Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.20. 2h Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
11	1.08 (t, 3H)	14.9	7.0,
6	2.32 (s, 3H)	20.3	-
5	2.34 (s, 6H),	23.3	-
12	2.35 (s, 6H),	23.8	-
10	3.47 (q, 2H),	47.7	7.0,
9	4.24 (t, 2H),	66.2	7.1
8	4.98 (t, 2H),	68.4	7.1
4	6.13 (s, 2H),	49.6	-
7	6.95 (s, 2H),	112.4, 113.3, 124.2, 125.4	-
13	7.32 (s, 2H),	126.3, 127.6, 128.2, 131.2	-
15	7.46-7.89 (s, 3H),	134.4, 137.3, 138.1	-
14	8.95(d, 2H)	151.8, 152.3	5.2
2	-	162.1	-

2h Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.20) 2-etoksietil grubuna ait NCH₂CH₂OCH₂CH₃ hidrojenleri δ = 1.08 ppm'de triplet (*J* = 7.0 Hz), NCH₂CH₂OCH₂CH₃ hidrojenleri δ = 3.47 ppm'de quartet (*J* = 7.0 Hz), NCH₂CH₂OCH₂CH₃ hidrojenleri δ = 4.24 ppm'de triplet (*J* = 7.1 Hz) NCH₂CH₂OCH₂CH₃, hidrojenleri δ = 4.98 ppm'de triplet (*J* = 7.1 Hz) olarak gözlemlenmektedir. NCH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6} grubuna ait NCH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6} hidrojenleri δ = 2.32 ve δ = 2.34 ppm'de singlet, NCH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6} hidrojenleri δ = 6.13 ppm'de singlet, NCH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6} δ = 6.95 ppm'de singlet, NC₆H₂(CH₃)₂N grubuna ait aromatik hidrojenler δ = 7.32 ppm'de singlet olarak gözlemlenmektedir. piridin grubuna ait NC₆H₂(CH₃)₂N hidrojenler δ = 2.35 ppm'de singlet, piridin grubuna ait NC₅H₅ hidrojenler δ = 8.95 ppm (*J* = 5.2 Hz), spektrumda görünen diğer pikler ise çözücü olarak kullanılan hekzan ve dietiletere ait pikler olup birçok yöntem denenmesine rağmen bileşikten uzaklaştırılamamıştır.

2h Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.20) 2-etoksietil grubuna ait NCH₂CH₂OCH₂CH₃ karbonu δ = 14.3 ppm'de, NCH₂CH₂OCH₂CH₃ karbonu δ = 47.7 ppm'de, NCH₂CH₂OCH₂CH₃ karbonu δ = 66.2 ppm'de, NCH₂CH₂OCH₂CH₃ karbonu δ = 68.4 ppm'de, NCH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6} grubuna ait karbonlardan NCH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6} karbonları δ = 20.3 ve 23.3 ppm'de, NCH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6} karbonu δ = 49.6 ppm'de, NCH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6} aromatik karbonu δ = 112.4, 113.3, 124.2, 125.4 ppm'de, NC₆H₂(CH₃)₂N grubuna ait aromatik karbonlar δ = 126.3, 127.6, 128.2, 131.2 ppm'de, Pd-karben piki δ = 162.1 ppm'de gözlemlenmektedir.



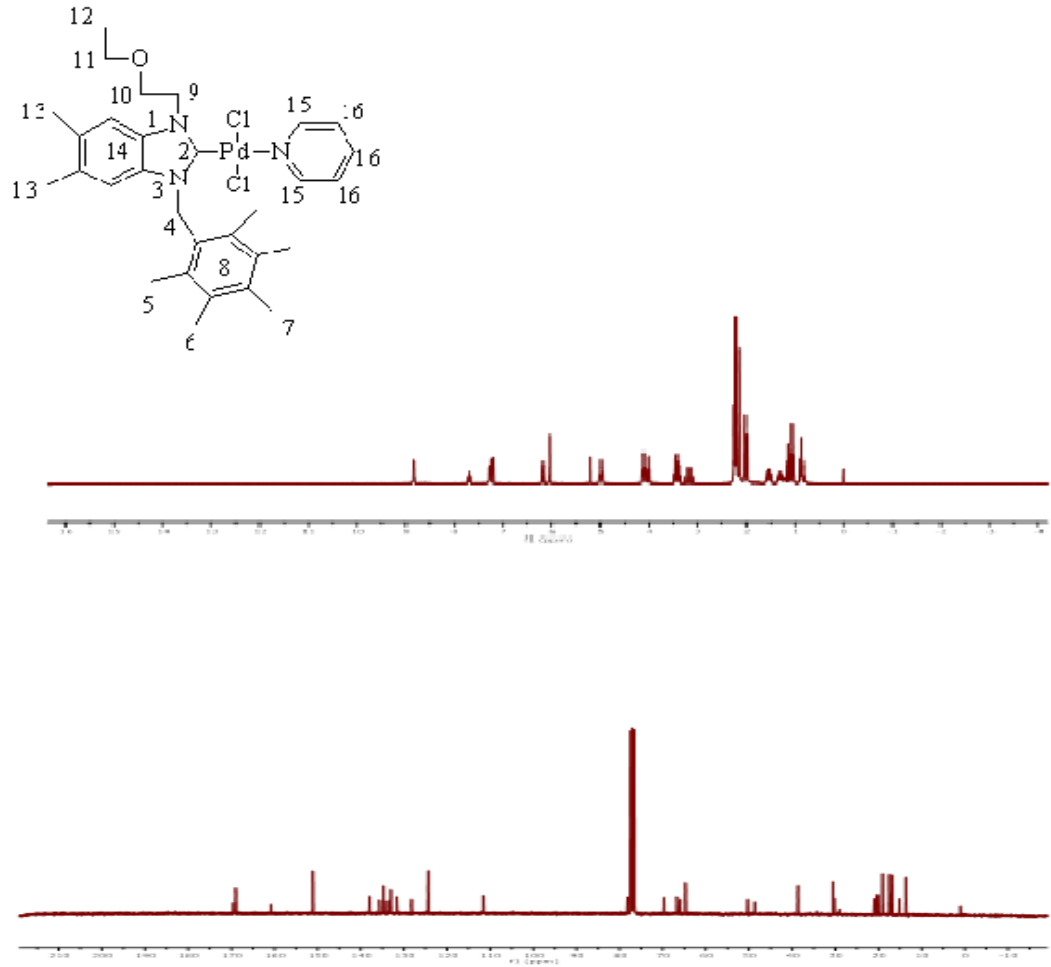
Şekil 3.21. 2i Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.21. 2i Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
11	1.06 (t, 3H),	15.2	7.0,
5	2.32 (s,6H),	18.6	-
6	2.38 (s, 6H),	20.8	-
12	2.46 (s,3H),	21.5	-
10	3.61 (q, ,2H),	48.6	-
9	4.23 (t, 2H),	66.3	7.0
8	5.11 (t, 2H),	69.1	7.1,
4	5.67 (s, 2H),	57.6	7.1
7	7.24 (s, 2H),	112.5, 114.1, 121.6, 123.5	-
13	7.35 (s, 2H),	125.3, 127.6, 128.2, 131.2	-
14	8.97(d, 2H)	151.6, 152.3	5.2
2	-	163.5	-

2i Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.21) 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.06$ ppm'de triplet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.61$ ppm'de quartet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.23$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz) $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, hidrojenleri $\delta = 5.11$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz) olarak gözlemlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ hidrojenleri $\delta = 2.32$ ppm'de $\delta = 2.38$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ hidrojenleri $\delta = 5.67$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ hidrojeni $\delta = 7.24$ ppm'de singlet, $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 7.35$ ppm'de singlet olarak, $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ grubuna ait hidrojeni $\delta = 2.46$ ppm'de singlet, gözlemlenmektedir. Piridin grubuna ait NC_5H_5 hidrojenler $\delta = 8.97$ ppm ($J = 5.2$ Hz), spektrumda görünen diğer pikler ise çözücü olarak kullanılan hekzan ve dietiletere ait pikler olup birçok yöntem denenmesine rağmen bileşikten uzaklaştırılamamıştır.

2i Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.21) 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 15.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 48.6$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 66.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 69.1$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ grubuna ait karbonlardan $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ karbonları $\delta = 18.6$ ve 20.8 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ karbonu $\delta = 57.6$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ aromatik karbonu $\delta = 112.5, 114.1, 121.6, 123.5$ ppm'de, $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ grubuna ait aromatik karbonlar $\delta = 125.3, 127.6, 128.2, 131.2$ ppm'de, Pd-karben piki $\delta = 163.5$ ppm'de gözlemlenmektedir.



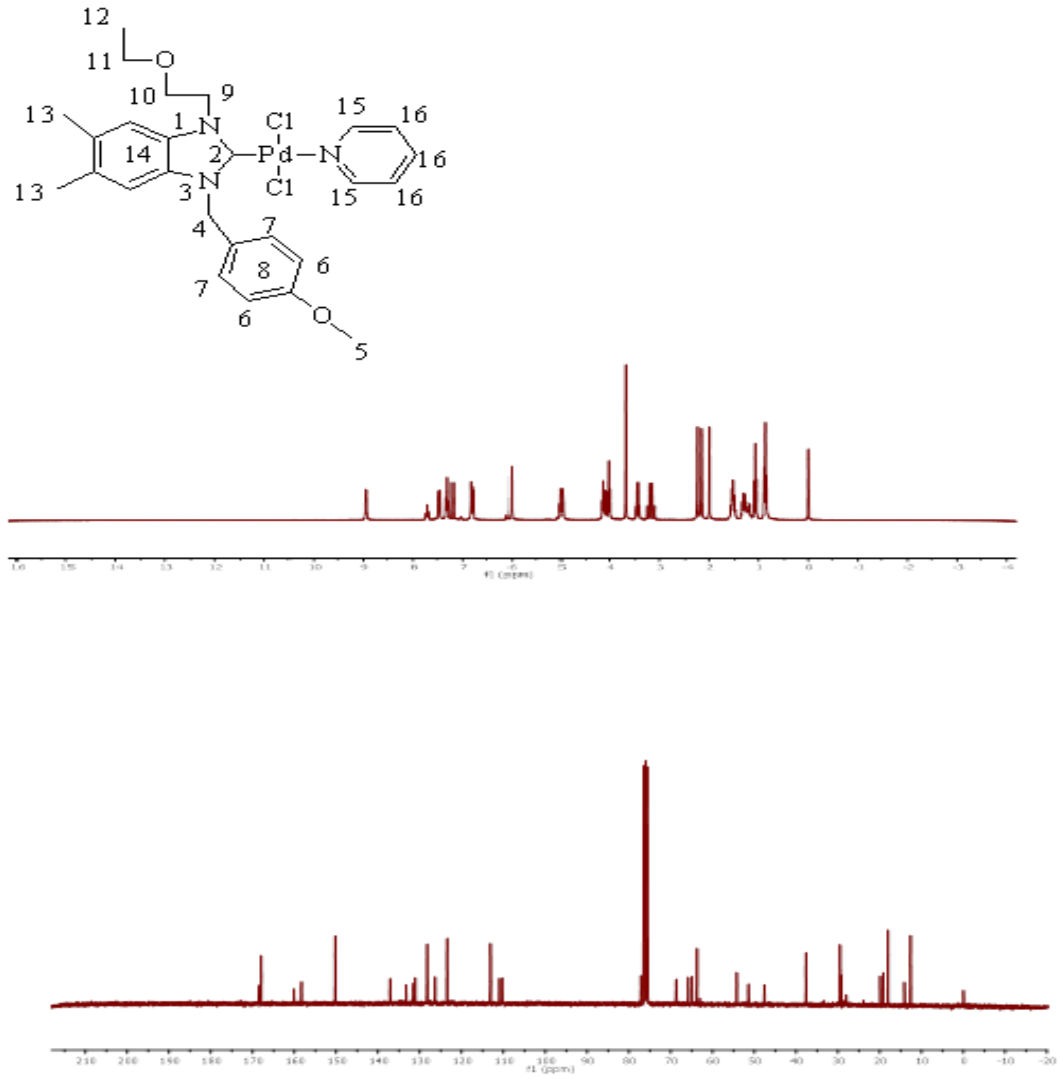
Şekil 3.22. 2j Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.22. 2j Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
12	1.08 (t, 3H)	14.6	7.0
13	2.28 (s, 6H)	18.3	-
5	2.31(s, 6H)	19.1	-
6	2.36 (s, 6H)	20.4	-
7	2.40 (s, 3H)	21.3	-
11	3.47 (q, 2H)	48.9	7.0
10	4.13 (t, 2H)	66.7	7.1
9	4.98 (t, 2H)	69.3	7.1
4	6.15 (s, 2H)	51.3	-
8	-	112.3,113.5, 123.6, 128.2	-
14	7.32(s, 2H)	132.4,133.3	-
16	7.38-7.78 (m, 3H)	134.2, 136.4, 137,6	-
15	8.96(d, 2H)	151.3, 152.4	5.2
2	-	162	-

2j Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.22) 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.08$ ppm'de triplet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.47$ ppm'de quartet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.13$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz) $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, hidrojenleri $\delta = 4.98$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz) olarak gözlemlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$ grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$ hidrojenleri $\delta = 2.31$ ppm'de, $\delta = 2.36$ ppm, $\delta = 2.40$ ppm singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$ hidrojenleri $\delta = 6.15$ ppm'de singlet, $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 7.32$ ppm'de singlet, $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ grubuna ait hidrojenler $\delta = 2.28$ ppm'de singlet olarak gözlemlenmektedir. Piridin grubuna ait NC_5H_5 hidrojenler $\delta = 8.96$ ppm ($J = 5.2$ Hz), spektrumda görünen diğer pikler ise çözücü olarak kullanılan hekzan ve dietiletere ait pikler olup birçok yöntem denenmesine rağmen bileşikten uzaklaştırılamamıştır.

2j Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.22) 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 14.6$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 48.9$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 66.7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 69.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$ grubuna ait karbonlardan $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$ karbonları $\delta = 19.1, 20.4$ ve 21.3 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$ karbonu $\delta = 51.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$ aromatik karbonu $\delta = 112.3, 113.5, 123.6, 128.2$ ppm'de, $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ grubuna ait aromatik karbonlar $\delta = 132.4, 133.3$ ppm'de, Pd-karben piki $\delta = 162$ ppm'de gözlemlenmektedir.



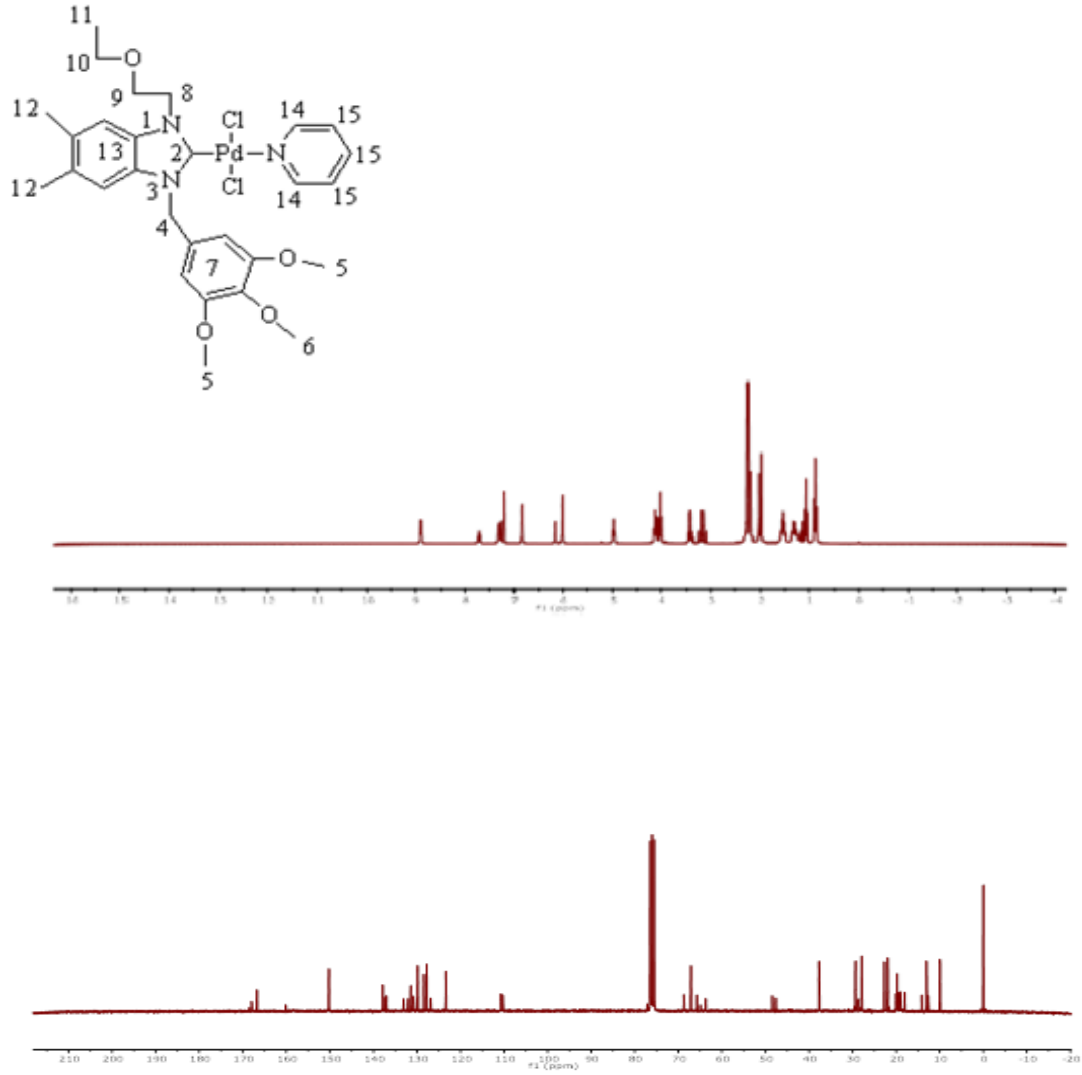
Şekil 3.23. 2k Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.23. 2k Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
12	1.08 (t, 3H)	14.8	7.0
13	2.37 (s, 6H)	20.8	-
11	3.43 (q, 2H)	48.2	-
5	3.78 (s, 3H)	52.4	7.0
10	4.18 (t, 2H)	66.2	7.1
9	4.98 (t, 2H)	68.9	7.1
4	6.12 (s, 2H)	54.2	-
7	6.96 (d, 2H)	113.6, 114.3	8.4
6	7.35 (d, 2H)	124.8, 127.2	8.4
14	7.38(s, 2H)	129.5, 130.9,	-
8	-	132.3, 133.6,136.8, 139.1	-
15	8.98(d, 2H)	151.3, 152.5	5.2
2	-	162.6	-

2k Bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.23) 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.08$ ppm'de triplet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.43$ ppm'de quartet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.18$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz) $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, hidrojenleri $\delta = 4.98$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz) olarak gözlemlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_4$ grubuna ait hidrojenleri $\delta = 3.78$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_4$ hidrojenleri $\delta = 6.12$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_4$ hidrojeni $\delta = 6.96$ ppm'de, $\delta = 7.35$ ppm'de, dublet ($J = 8.4$ Hz), $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ grubuna ait hidrojenler $\delta = 2.37$ ppm'de singlet $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 7.38$ ppm'de singlet olarak gözlemlenmektedir. Piridin grubuna ait NC_5H_5 hidrojenler $\delta = 8.98$ ppm ($J = 5.2$ Hz), spektrumda görünen diğer pikler ise çözücü olarak kullanılan hekzan ve dietiletere ait pikler olup birçok yöntem denenmesine rağmen bileşikten uzaklaştırılamamıştır.

2k Bileşiminin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.23) 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 14.8$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 48.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 66.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 68.9$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_4$ grubuna ait karbonlar $\delta = 52.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_4$ karbonu $\delta = 54.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_4$ aromatik karbonlar $\delta = 113.6, 114.3, 124.8, 127.2$ ppm'de, $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ grubuna ait aromatik karbonlar $\delta = 129.5, 130.9, 132.3, 133.6, 136.8, 139.1$ ppm'de, Pd-karben piki $\delta = 162.6$ ppm'de gözlemlenmektedir.



Şekil 3.24. 2I Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.24. 2I Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
11	1.08 (t, 3H)	15.3	7.0
12	2.36 (s, 6H)	20.4	-
10	3.49 (q, 2H)	48.3	7.0
6	3.83 (s, 3H)	52.3	-
5	3.88 (s, 6H)	56.7	-
9	4.26 (t, 2H)	67.1	7.1
8	4.99 (t, 2H)	68.5	7.1
4	6.14 (s, 2H)	60.2	-
7	6.95 (s, 2H)	105.8	-
13	7.38 (s, 2H)	123.4, 124.7, 131.3, 133.1	-
15	7.51-7.78 (m, 3H)	135.0, 137.2, 138.4	-
14	8.99 (d, 2H)	151.6, 152.2	5.2
2	-	161.3	-

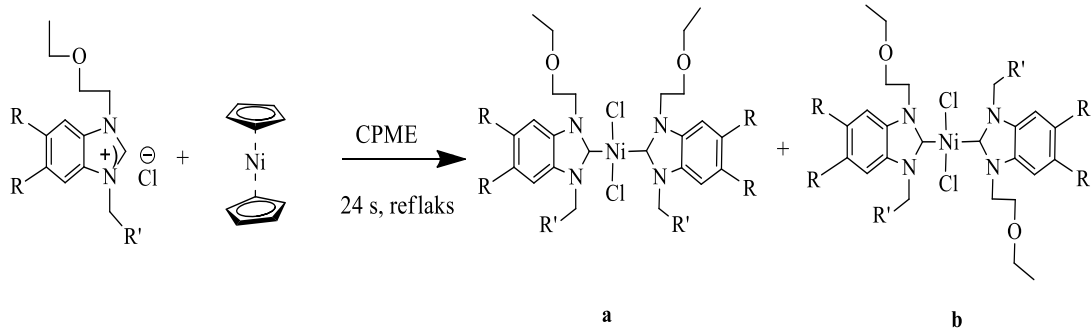
21 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.24) 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.08$ ppm'de triplet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.49$ ppm'de quartet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.26$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz) $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, hidrojenleri $\delta = 4.99$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz) olarak gözlemlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ grubuna ait hidrojenleri $\delta = 3.83$ ppm'de, $\delta = 3.88$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ hidrojenleri $\delta = 6.14$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ hidrojeni $\delta = 6.95$ ppm'de singlet, $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 7.38$ ppm'de singlet olarak, $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ grubuna ait hidrojenler $\delta = 2.36$ ppm'de singlet olarak gözlemlenmektedir. Piridin grubuna ait NC_5H_5 hidrojenler $\delta = 8.96$ ppm ($J = 5.2$ Hz), s görünen diğer pikler ise çözücü olarak kullanılan hekzan ve dietiletere ait pikler olup birçok yöntem denenmesine rağmen bileşikten uzaklaştırılamamıştır.

21 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.24) 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 15.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 48.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 67.1$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 68.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ grubuna ait karbonları $\delta = 52.3$ ve 56.7 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ karbonu $\delta = 60.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ grubuna ait karbon $\delta = 113.6, 114.3, 124.8, 127.2$, $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ grubuna ait karbonlar $\delta = 20.4$ ppm'de, $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ grubuna ait aromatik karbonlar $\delta = 123.4, 124.7, 131.3, 133.1$ ppm'de, Pd-karben piki $\delta = 161.3$ ppm'de gözlemlenmektedir.

3.3. Nikel-NHC Komplekslerinin Sentezi

Ni-NHC kompleksleri, (1a-l) karben öncülleri Ni(⁵p-Cp) ve CPME varlığında 105 °C sıcaklıkta shclenk tekniği kullanılarak sentezlenmesi sonucu 6 farklı kompleks (3c, 3d, 3e, 3f, 3j, 3l) elde edildi. Altı kompleks de cis/trans karışımı olarak elde edildi.

Diğer 6 ligand kullanılarak sentezlenen kompleksler X-Ray analizine göre oluşmuş fakat birçok saflaştırma tekniği uygulanmasına rağmen NMR spektrumuna göre saf olarak elde edilememiştir.



R: H,CH₃

R'

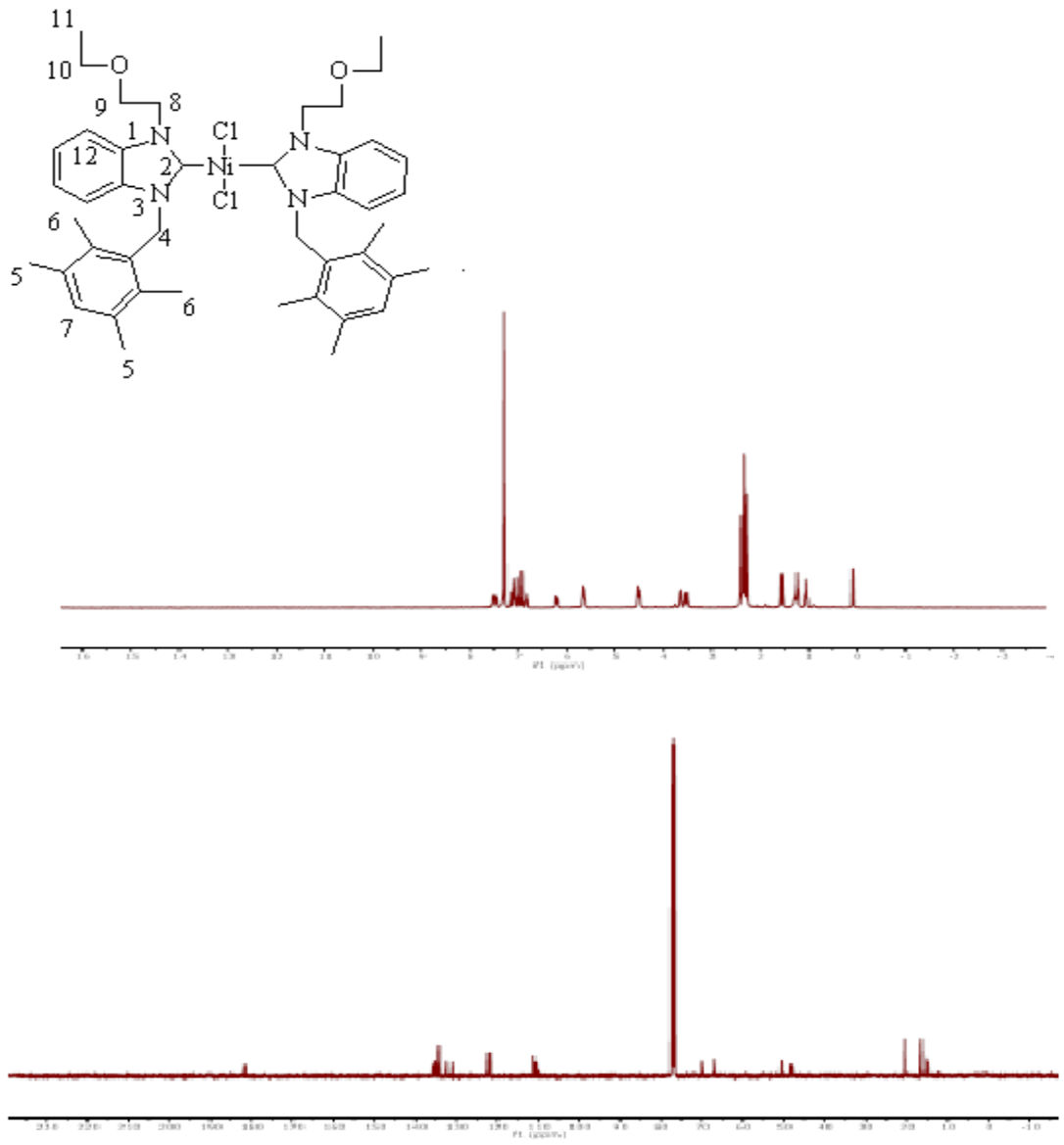
CH₂C₆H(CH₃)₄-2,3,5,6
CH₂C₆H(CH₃)₄-2,3,4,5,6
CH₂C₆H₄(OCH₃)₄
CH₂C₆H₂(OCH₃)₃-3,4,5

Şema 3.4. Sentezlenen nikel komplekslerin gösterimi

Sentezlenen nikel-NHC komplekslerinin;

- Suzuki-Miyaura Çapraz Eşleşme Reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri
- Kumado-Torio-Corrio Çapraz Eşleşme Reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri
- Borilasyon Çapraz Eşleşme Reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri incelendi.

Sentezlenen Ni-NHC komplekslerine ait ¹H ve ¹³C NMR ve X-Ray Difraksiyon spektrumları Şekil 3.25-3.36'de sunulmuştur. Bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre bileşiklerin NMR verileri Çizelge 3.25-3.30' de verilmiştir.



Şekil 3.25. 3c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

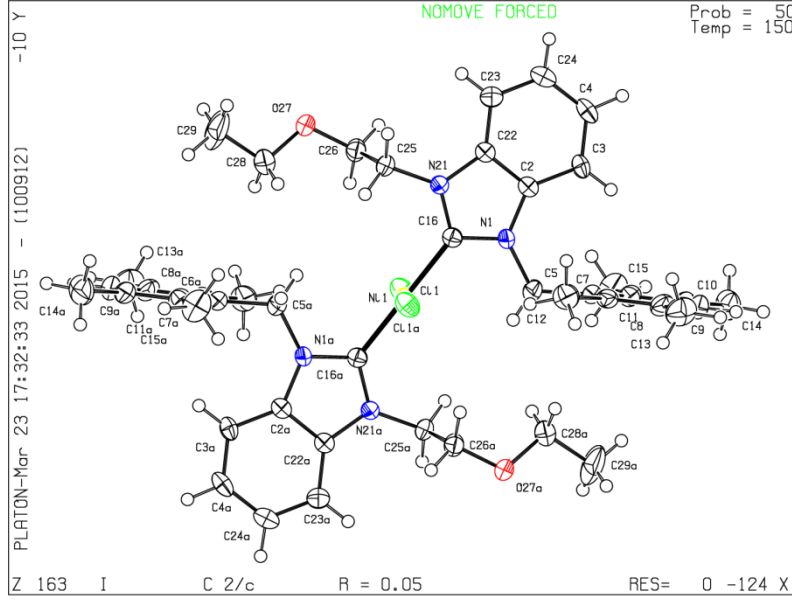
Çizelge 3.25. **3c** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
11	1.05 (t, 6H)	15.0	7.0
11a	1.14 (t, 6H)	15.3	7.0
5	2.28 (s, 6H)	16.5	-
5a	2.33 (s, 6H)	16.6	-
6	2.35 (s, 6H)	20.5	-
6a	2.39 (s, 6H)	20.6	-
10	3.53 (q, 4H)	50.6	7.0
10a	3.65 (q, 4H)	50.7	7.0
9	4.51 (m, 4H)	66.9	-
9a	4.65 (m, 4H)	67.0	-
8	6.18 (s, 4H)	69.8	-
8a	6.23 (s, 4H)	70.0	-
4	6.83 (m, 2H)	110.0, 110.5	-
4a	6.93 (s, 2H)	110.6, 111.1, 121.8, 122.3	-
7	7.01-7.15 (m, 6H)	131.1, 132.4, 132.5, 134.3	-
12	7.45 - 7.66 (m, 2H)	135.1, 135.2, 135.6, 135.7,	-
2	-	181.6	-

3c Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.25) 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.05$ ve $\delta = 1.14$ ppm'de triplet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.53$ ve $\delta = 3.65$ ppm'de quartet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri ve $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.51$ ve $\delta = 4.65$ ppm'de multipler olarak gözlemlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6 grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6 hidrojenleri $\delta = 2.28, 2.33, 2.35, 2.39$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6 hidrojenleri $\delta = 6.18, 6.23$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6 hidrojeni $\delta = 7.01-7.15$ ppm'de multipler, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 7.45-7.66$ ppm'de multipler olarak gözlemlenmektedir.

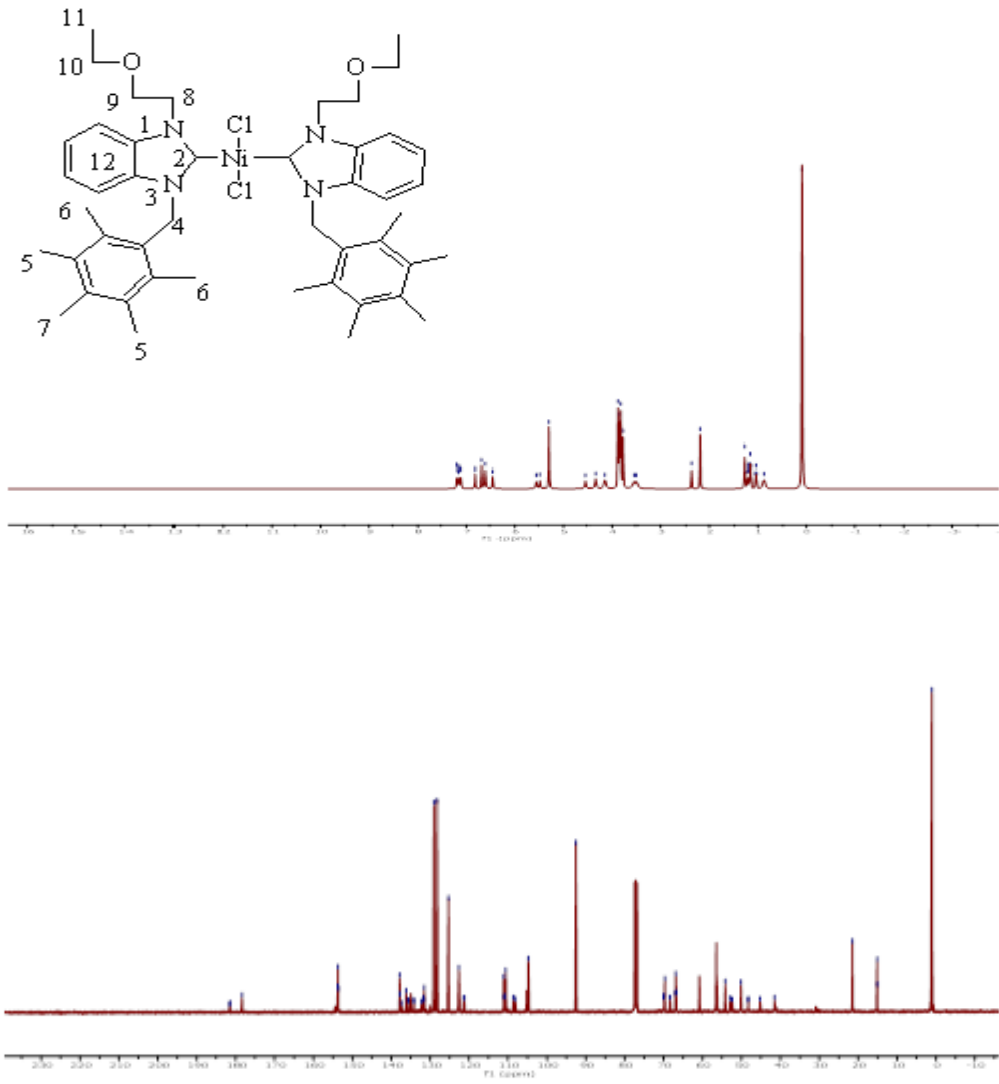
3c Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.25) 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 15.0$ ve 15.3 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 50.6$ ve 50.7 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu ve $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 66.9$ ve 67.0 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6 grubuna ait karbonlardan $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6 karbonları $\delta = 16.5$ ve 16.6 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6 karbonu $\delta = 69.8$ ve δ

= 70.0 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6 aromatik karbonu $\delta = 135.1, 135.2, 135.6, 135.7$ ppm'de, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik karbonlar $\delta = 131.1, 132.4, 132.5, 134.3$ ppm'de, nikel-karbon piki ise $\delta = 181.6$ gözlemlenmektedir.



Şekil 3.26. 3c Bileşiğine ait X-Işını kırınımı yapısı

Kompleksin seçilmiş bağ uzunlukları Ni1- C16 = 1.898(2), Ni1- Cl1 = 2.1815(6), N1 - C16 = 1.355(3), N1 - C2 = 1.398(3), N1 - C5 = 1.475(3), C2 - C22 = 1.390(3), C2 - C3 = 1.402(3), C3 - C4 = 1.392(3), C3 - H3 = 0.95, C4 - C24 = 1.390(4), C4 - H4 = 0.95, C5 - C6 = 1.511(3), C5 - H5A = 0.99, C6 - C7 = 1.401(3), C6 - C11 = 1.405(3), C7 - C8 = 1.397(4), C7 - C12 = 1.512(4), C8 - C9 = 1.380(4), C8 - C13 = 1.510(4), C9 - C10 = 1.385(4), C9 - H9 = 0.95, C10 - C11 = 1.399(4), C10 - C14 = 1.516(4), C11 - C15 = 1.514(4), C12 - H12A = 0.98, C13 - H13A = 0.98, C14 - H14A = 0.98, C15 - H15A = 0.98, C16 - N21 = 1.358(3), N21 - C22 = 1.396(3), N21 - C25 = 1.454(3), C22 - C23 = 1.384(3), C23 - H23 = 0.95, C25 - C26 = 1.524(3), C25 - H25A = 0.99, C26 - O27 = 1.415(3), C26 - H26A = 0.99, O27 - C28 = 1.427(3), C28 - C29 = 1.478(4), C28 - H28A = 0.99, C29 - H29A = 0.98, C29 - H29B = 0.98



Şekil 3.27. 3d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

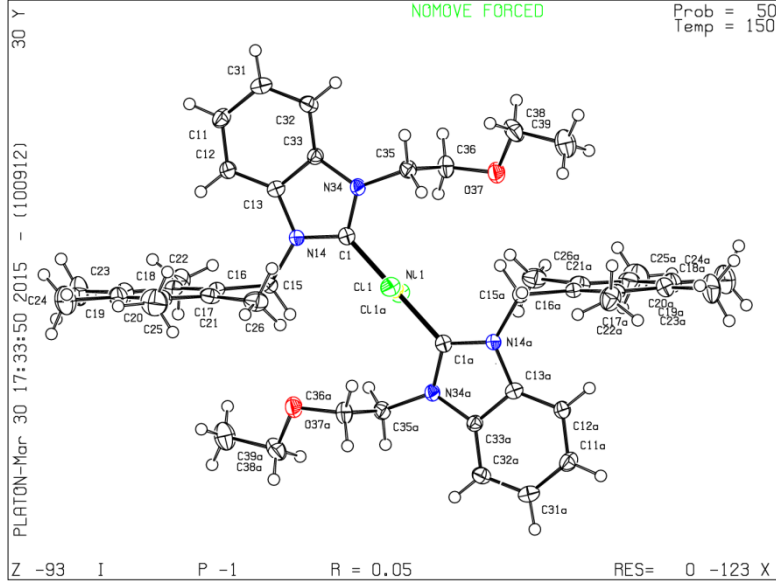
Çizelge 3.26. **3d** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
11	1.06 (t, 6H)	15.1	7.0
11a	1.25 (t, 6H)	15.2	7.0
5	2.85 (s, 18H)	21.3	-
6	2.88 (s, 18H)	21.5	-
10	3.48 (q, 4H)	47.9	7.1
10a	3.64 (q, 4H)	48.3	7.1
9	4.32 (t, 4H)	52.4	7.0
9a	4.93 (t, 4H)	52.9	7.0
8	5.58 (m, 4H)	66.8	-
8a	5.95 (m, 4H)	66.9	-
4	6.34 (s, 4H)	104.7	-
4a	6.51 (s, 4H)	105.6	-
7	-	110.6, 111.2, 129.1, 131.4	-
12	6.77-7.38 (m, 4H)	131.7 132.2, 132.9, 134.2	-
2	-	181.5	-

3d Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.27) 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.06$ ve $\delta = 1.25$ ppm'de triplet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.48$ ve $\delta = 3.64$ ppm'de quartet ($J = 7.1$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri ve $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.32$ ve $\delta = 4.93$ ppm'de triplet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 5.58$ ve $\delta = 5.95$ ppm'de multipl olarak gözlemlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 hidrojenleri $\delta = 2.85$, 2.88 ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 hidrojenleri $\delta = 6.34$, 6.51 ppm'de singlet, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 6.77$ -7.38 ppm'de multipl olarak gözlemlenmektedir.

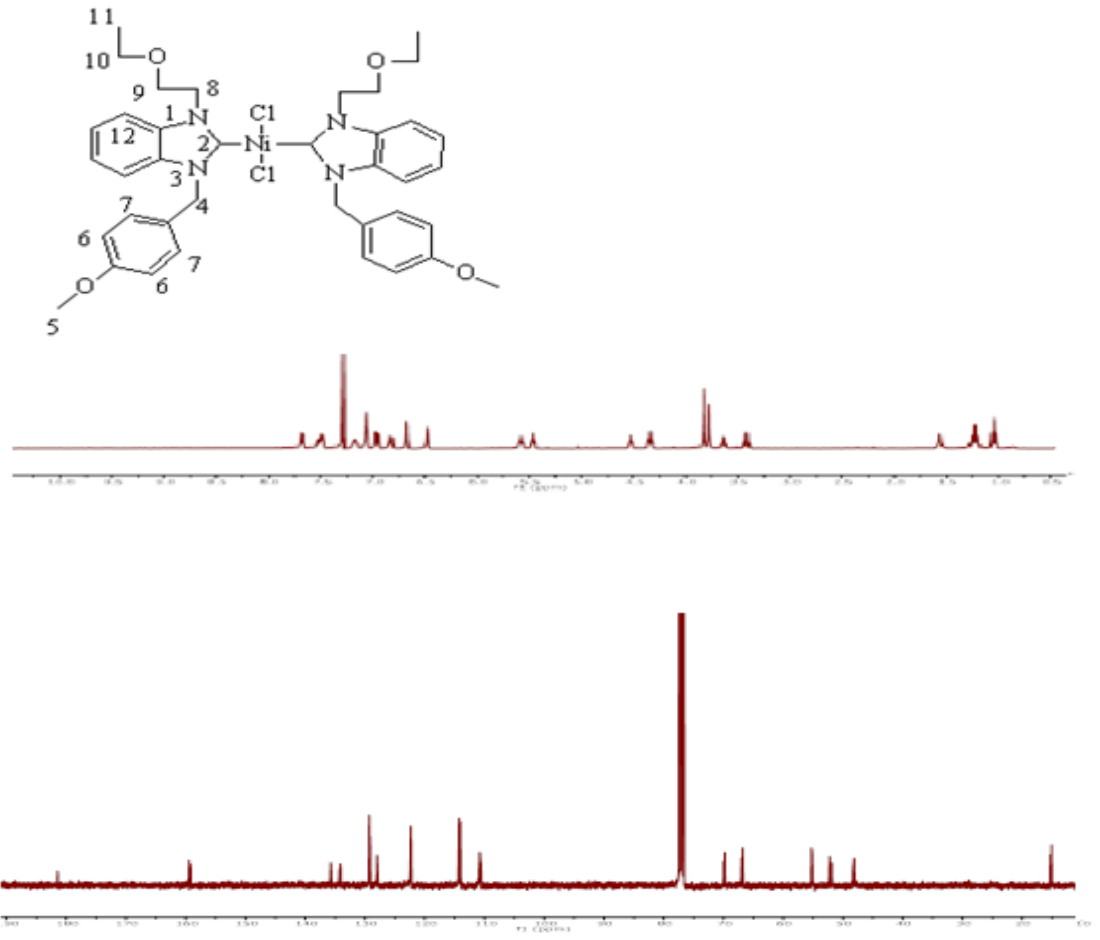
3d Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.27) 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 15.1$ ve 15.2 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 47.9$ ve $\delta = 48.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu karbonu $\delta = 52.4$ ve $\delta = 52.9$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 66.8$ ve $\delta = 66.9$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 grubuna ait karbonlardan $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 karbonları $\delta = 21.3$ ve 21.5 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 karbonu $\delta = 104.7$ ve $\delta = 105.6$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 aromatik

karbonları $\delta = 110.6, 111.2, 129.1, 131.4$ ppm'de, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik karbonlar $\delta = 131.7, 132.2, 132.9, 134.2$ ppm'de, nikel-karben piki ise $\delta = 181.5$ gözlemlenmektedir.



Şekil 3.28. 3d Bileşiğine ait X-Işını kırınımı yapısı

Kompleksin seçilmiş bağ uzunlukları C1-N34= 1.356(3), C - N14= 1.362(3), C1- Ni1= 1.917(2), C11- C12= 1.389(4), C1- C31= 1.405(4), C11 - H11 = 0.95, C12- C13= 1.394(3), C12 - H12= 0.95, C13 - C33 = 1.400(3) , C13 - N14= 1.403(3), N14 - C15= 1.490(3), C15 - C16= 1.515(3), C15 - H15A = 0.99, C16 - C21 = 1.404(4), C16 - C17 = 1.419(4), C17 - C18 = 1.410(4), C17 - C22 = 1.516(4), C18 - C19 = 1.406(4), C18 - C23 = 1.530(4), C19 - C20 = 1.410(4), C19 - C24 = 1.514(4), C20 - C21= 1.415(4), C20 - C25 = 1.519(4), C21 - C26 = 1.517(4), C22 - H22A = 0.98, C23 - H23A = 0.98, C24 - H24A = 0.98, C25 - H25A = 0.98, C26 - H26A = 0.98, C31 - C32 = 1.380(4), C31 - H31 = 0.95, C32 - C33 = 1.397(3), C32 - H32 = 0.95, C33 - N34 = 1.399(3), N34 - C35= 1.473(3), C35 - C36 = 1.531(3), C35 - H35A = 0.99, C36 - O37 = 1.426(3), C36 - H36A = 0.99, O37 - C38= 1.428(3), C38 - C39= 1.511(4), C38- H38A= 0.99, C39 - H39A = 0.98, C11- Ni1= 2.1923(6), Ni1- C1_1= 1.917(2)



Şekil 3.29. 3e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

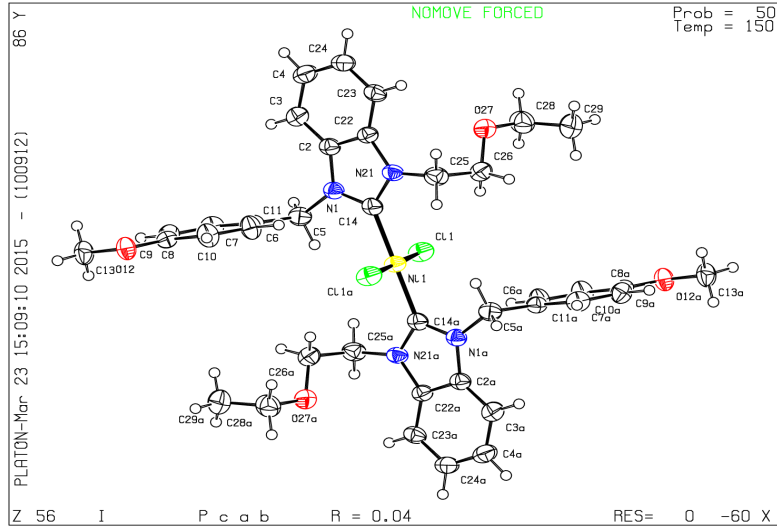
Çizelge 3.27. **3e** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
11	1.05 (t, 6H)	15.0	7.0
11a	1.23 (t, 6H)	15.2	7.0
10	3.39 (q, 4H)	48.0	7.0
10a	3.44 (q, 4H)	48.6	7.0
9	3.53 (s, 8H)	62.9	-
9 ^a	3.60 (s, 8H)	64.5	-
5	3.63 (s, 12H)	66.9	-
8	4.50 (m, 4H)	68.2	-
8 ^a	5.75 (m, 4H)	69.7	-
4	6.31 (s, 4H)	110.5	-
4 ^a	6.38 (s, 4H)	111.1	-
12	6.80-7.19 (m,16H)	121.9,122.3,128.3 129.6	-
6,7	7.20 -7.49 (m,16H)	134.4, 135.6, 135.7,138.4	-
2	-	181.4	-

3e Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.29) 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.05$ ve $\delta = 1.23$ ppm'de triplet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.39$ ve $\delta = 3.44$ ppm'de quartet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.53$ ve $\delta = 3.60$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.50$ ve $\delta = 5.75$ ppm'de singlet, olarak gözlemlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 3.63$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 6.31$, 6.38 ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 7.20$ - 7.49 ppm'de, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 6.80$ - 7.19 ppm'de multipler olarak gözlemlenmektedir.

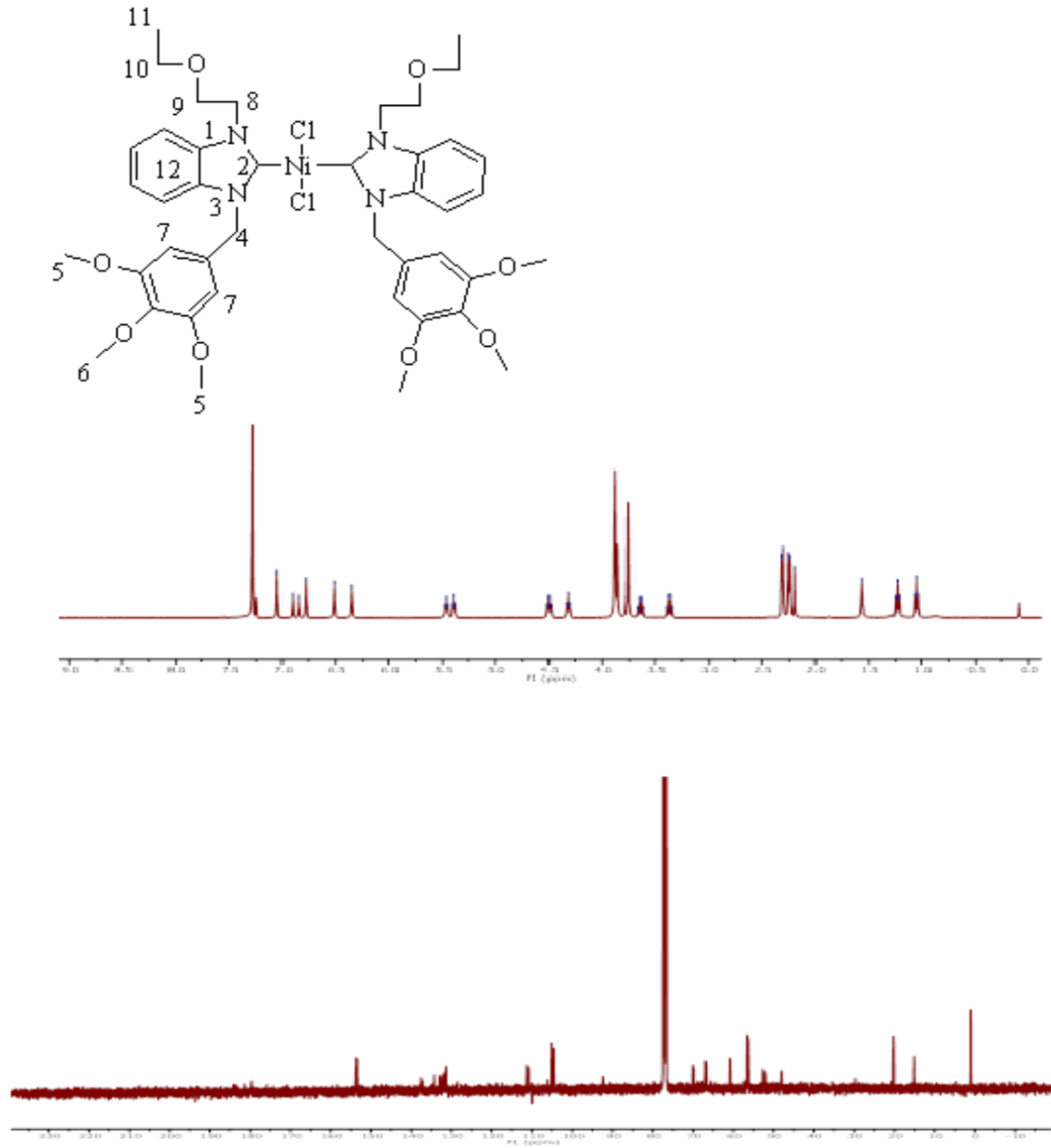
3e Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.29) 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 15.0$ ve 15.2 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 48.0$ ve $\delta = 48.6$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 62.9$ ve $\delta = 64.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 68.2$ ve $\delta = 69.7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 grubuna ait karbonlardan $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 karbonları $\delta = 66.9$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 110.5$ ve $\delta = 111.1$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 aromatik karbonları δ

=121.9,122.3,128.3 129.6 ppm'de, NC₆H₄N grubuna ait aromatik karbonlar δ
 =ppm'de, nikel-karben piki ise δ =181.4 gözlemlenmektedir.



Şekil 3.30. 3e Bileşiğine ait X-Işını kırınımı yapısı

Kompleksin seçilmiş bağ uzunlukları Ni1- C14_1 = 1.905(2) , Ni1- C14 = 1.905(2), Ni1 - Cl1_1 = 2.1774(6), Ni1 - Cl1 = 2.1775(6), N1 - C14 = 1.358(3), N1- C2 = 1.388(3), N1- C5 = 1.460(3), C2- C22 = 1.388(3), C2 - C3 = 1.392(3), C3- C4 = 1.387(3), C3 - H3 = 0.95, C4 - C24 = 1.390(3), C4 - H4 = 0.95, C5- C6 = 1.502(3), C5 - H5A = 0.99, C5 - H5B = 0.99, C6 - C7 = 1.378(3), C6- C11 = 1.380(3), C7 - C8 = 1.383(3), C7- H7 = 0.95, C8 - C9 = 1.381(3), C8 - H8 = 0.95, C9 - O12 = 1.371(2), C9 - C10 = 1.383(3), C10- C11 = 1.378(3), C10 - H10 = 0.95, C11- H11 = 0.95, O12- C13 = 1.423(2), C13 - H13A = 0.98 C13 - H13B = 0.98, C13 - H13C = 0.98, C14 - N21 = 1.356(3), N21 - C22 = 1.398(3), N21 - C25 = 1.460(3), C22 - C23 = 1.381(3), C23 - C24 = 1.384(3), C23 - H23 = 0.95, C24 - H24 = 0.95, C25 - C26 = 1.507(3), C25 - H25A = 0.99, C25 - H25B = 0.99, C26 - O27 = 1.413(3), C26 - H26A = 0.99, C26 - H26B = 0.99, O27 - C28 = 1.433(3), C28 - C29 = 1.501(4), C28 - H28A = 0.99, C28 - H28B = 0.99, C29 - H29A = 0.98, C29 - H29B = 0.98, C29 - H29C = 0.98



Şekil 3.31. 3f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

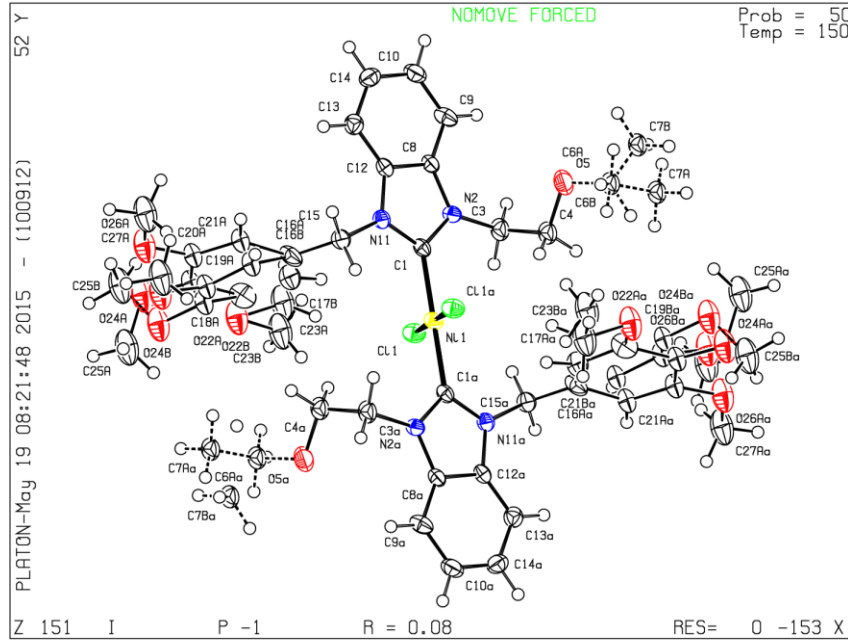
Çizelge 3.29. 3f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
11	1.05 (t, 6H)	15.1	7.0
11a	1.23 (t, 6H)	15.3	7.0
10	3.38 (q, 4H)	47.9	7.1
10a	3.64 (q, 4H)	48.1	7.1
5	3.85 (s, 12H)	52.1	-
6	3.88 (s, 12H)	53.2	-
9	4.50 (t, 4H)	66.7	7.0
9a	4.98 (t, 4H)	66.9	7.0
8	5.58 (m, 8H)	69.8	-
8a	5.95 (m, 4H)	70.2	-
4	6.34 (s, 4H)	110.8	-
4a	6.51 (s, 4H)	111.3	-
7	6.77 (s, 2H)	131.4,	-
7a	6.85 (s, 2H)	131.5	-
12	7.05-7.28 (s, 4H)	132.7, 132.8, 134.2, 134.3	-
2	-	180.5	-
			-

3f Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.31) 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.05$ ve $\delta = 1.23$ ppm'de triplet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.38$ ve $\delta = 3.64$ ppm'de quartet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.50$ ve $\delta = 4.98$ ppm'de triplet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 5.58$ ve $\delta = 5.95$ ppm'de singlet, olarak gözlemlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)$ -3,4,5 grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)$ -3,4,5 hidrojenleri $\delta = 3.85$ ve $\delta = 3.88$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)$ -3,4,5 hidrojenleri $\delta = 6.34$, 6.51 ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)$ -3,4,5 grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 6.77$ ve $\delta = 6.85$ ppm'de, singlet, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 7.05$ - 7.28 ppm'de multipllet olarak gözlemlenmektedir.

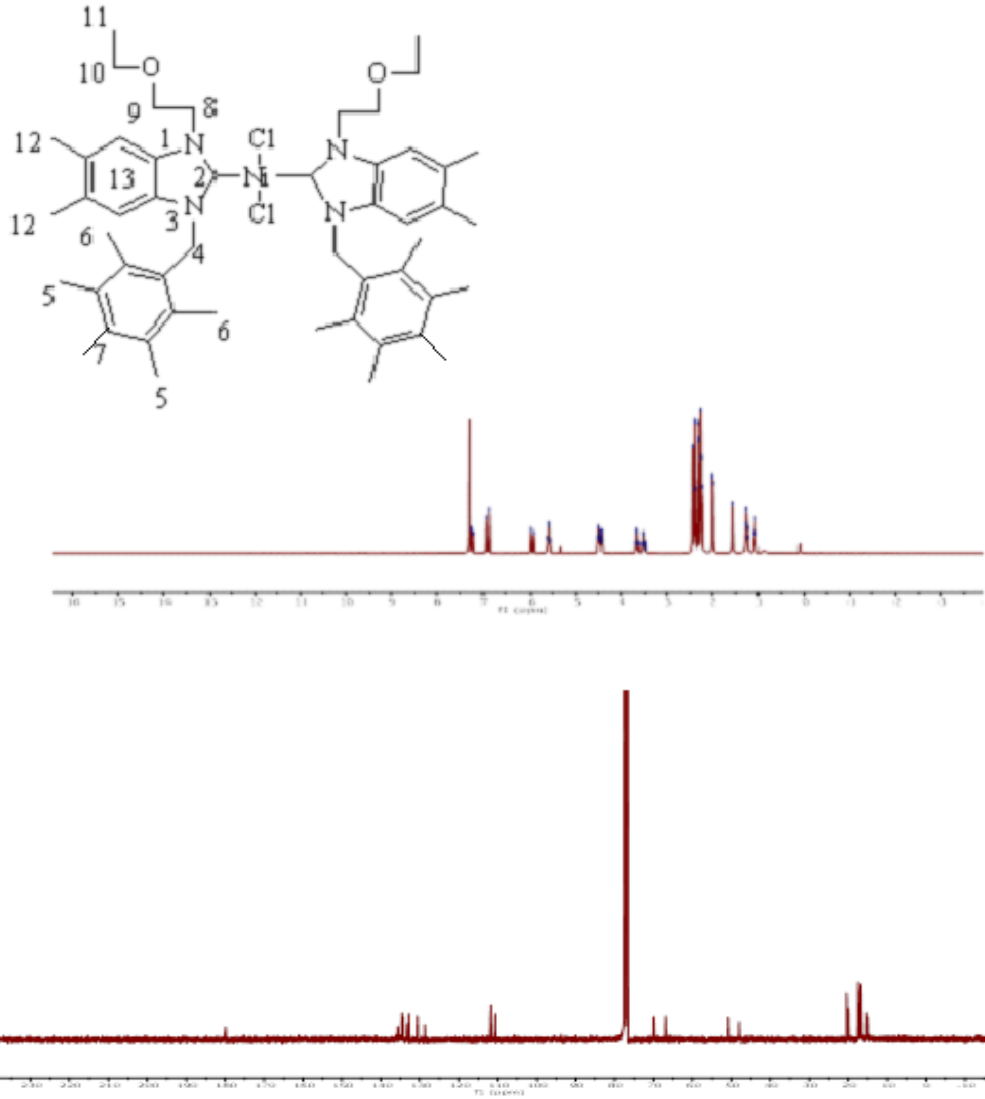
3f Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.31) 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 15.1$ ve 15.3 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 47.9$ ve $\delta = 48.1$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 66.7$ ve $\delta = 66.9$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 69.8$ ve $\delta = 70.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)$ -3,4,5 grubuna ait karbonlardan $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)$ -3,4,5 karbonları $\delta = 52.1$ ve $\delta = 53.2$ ppm'de,

NCH₂C₆H₂(OCH₃)-3,4,5 karbonu $\delta = 110.8$ ve $\delta = 111.3$ ppm'de, NCH₂C₆H₂(OCH₃)-3,4,5 aromatik karbonları $\delta = 131.4, 131.5$ ppm'de, NC₆H₄N grubuna ait aromatik karbonlar $\delta =$ ppm'de, nikel-karbon piki ise $\delta = 180.5$ gözlemlenmektedir.



Şekil 3.32. 3f Bileşiğine ait X-Işını kırınımı yapısı

Kompleksin seçilmiş bağ uzunlukları C1 - N2 = 1.327(2), C1 - N14 = 1.332(2), C1 - H1 = 0.95, N2 - C8 = 1.393(2), N2 - C3 = 1.471(2), C3 - C4 = 1.505(2), C3 - H3A = 0.99, C4 - O5 = 1.420(2), C4 - H4A = 0.99, O5 - C6 = 1.440(2), C6 - C7 = 1.496(3), C6 - H6A = 0.99, C7 - H7A = 0.98, C8 - C9 = 1.384(2), C9 - C10 = 1.379(2), C9 - H9 = 0.95, C10 - C11 = 1.404(3), C10 - H10 = 0.95, C11 - C12 = 1.377(3), C11 - H11 = 0.95, C12 - C13 = 1.385(2), C12 - H12 = 0.95, C13 - N14 = 1.392(2), N14 - C15 = 1.463(2), C15 - C16 = 1.512(2), C15 - H15A = 0.99, C16 - C21 = 1.387(2), C17 - C18 = 1.388(2), C17 - H17 = 0.95, C18 - O22 = 1.3644(19), C18 - C19 = 1.396(2), C19 - O24 = 1.3830(19), C20 - C21 = 1.391(2), C21 - H21 = 0.95, O22 - C23 = 1.428(2), C23 - H23A = 0.98, O24 - C25 = 1.427(2), C25 - H25A = 0.98, O26 - C27 = 1.433(2), C27 - H27B = 0.98



Şekil 3.32. 3j Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

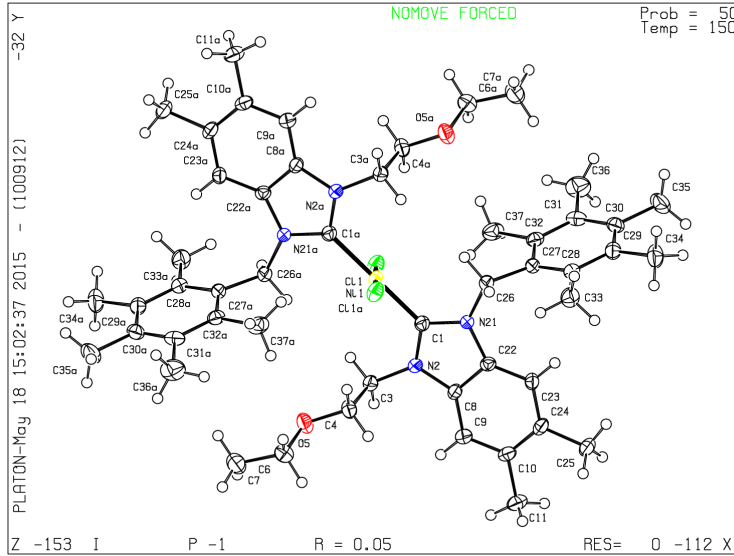
Çizelge 3.29. 3j Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
11	1.07 (t, 6H)	15.1	7.0
11a	1.26 (t, 6H)	15.3	7.0
5	2.25 (s, 12H)	17.2	-
6	2.32 (s, 15H)	20.1	-
12	2.40 (s, 6H)	20.4	-
10	3.53 (q, 4H)	48.3	7.0
10a	3.66 (q, 4H)	50.8	7.0
9	4.47 (m, 8H)	66.9	-
9a	5.58 (m, 8H)	69.7	-
8	5.95 (m, 4H)	71.0	-
8a	6.10 (s, 4H)	71.6	-
4	6.87 (s, 4H)	110.7, 111.8	-
4a	6.94 (s, 4H)	121.8, 123.7	-
7	-	130.5, 132.9, 133.3, 134.3	-
13	7.0-7.22 (m, 4H)	134.6, 134.8, 135.6, 135.7	-
2	-	180.3	-

3j Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.32) 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.07$ ve $\delta = 1.26$ ppm'de triplet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.53$ ve $\delta = 3.66$ ppm'de quartet ($J = 7.1$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.47$ ve $\delta = 5.58$ ppm'de multipllet, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 5.95$ ve $\delta = 6.10$ ppm'de multipllet olarak, gözlemlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 hidrojenleri $\delta = 2.25$, 2.32 ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 hidrojenleri $\delta = 6.87$, 6.94 ppm'de singlet, $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ grubuna ait $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 2.40$ ppm'de, $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 7.0$ - 7.22 ppm'de multipllet olarak gözlemlenmektedir.

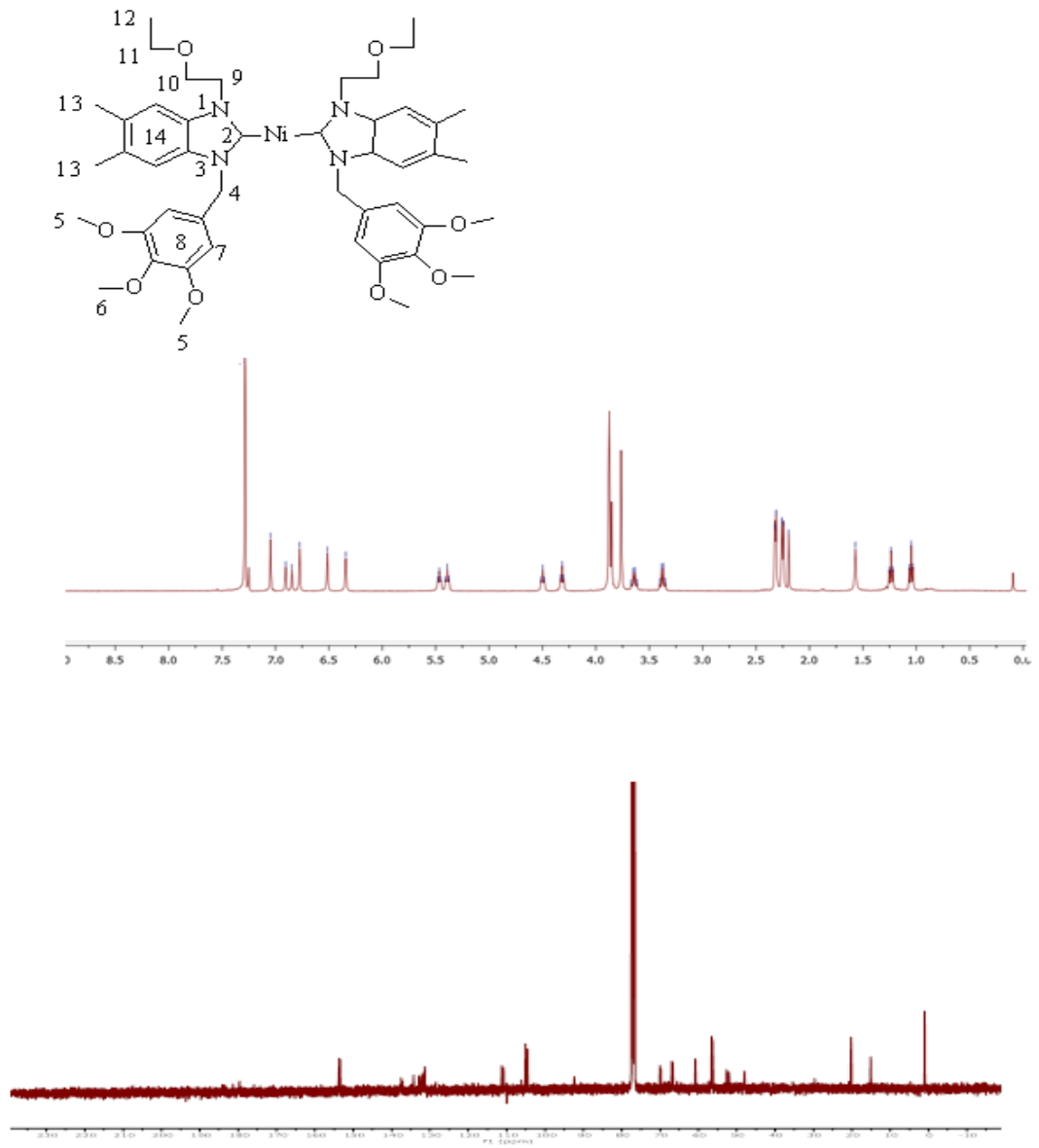
3j Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.32) 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 15.1$ ve 15.3 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 48.3$ ve $\delta = 50.8$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 66.9$ ve $\delta = 69.7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 71.0$ ve $\delta = 71.6$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 grubuna ait karbonlardan $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 karbonları $\delta = 17.2$ ve 20.1 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -

2,3,4,5,6 karbonu $\delta = 110.7, 11.8, 121.8, 123.7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 aromatik karbonları $\delta = 130.5, 132.9, 133.3, 134.3$ ppm'de, $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ grubuna ait $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ karbonlar $\delta = 20.4$ ppm'de, $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ait aromatik karbonlar $\delta = 134.6, 134.8, 135.6, 135.7$ ppm'de, nikel-karben piki ise $\delta = 180.3$ ppm'de gözlemlenmektedir.



Şekil 3.34. 3j Bileşiğine ait X-Işını kırınımı yapısı

Kompleksin bağ uzunlukları $\text{C11} - \text{Ni1} = 2.1849(7)$, $\text{Ni1} - \text{C1} = 1.904(2)$, $\text{Ni1} - \text{C11}_1 = 2.1849(7)$, $\text{C1} - \text{N2} = 1.357(3)$, $\text{C1} - \text{N21} = 1.365(3)$, $\text{N2} - \text{C8} = 1.389(3)$, $\text{N2} - \text{C3} = 1.458(3)$, $\text{C3} - \text{C4} = 1.509(4)$, $\text{C3} - \text{H3A} = 0.99$, $\text{C4} - \text{O5} = 1.414(3)$, $\text{C4} - \text{H4A} = 0.99$, $\text{O5} - \text{C6} = 1.426(3)$, $\text{C6} - \text{C7} = 1.503(4)$, $\text{C6} - \text{H6A} = 0.99$, $\text{C7} - \text{H7A} = 0.98$, $\text{C8} - \text{C9} = 1.385(3)$, $\text{C9} - \text{C10} = 1.391(3)$, $\text{C9} - \text{H9} = 0.95$, $\text{C10} - \text{C24} = 1.410(4)$, $\text{C10} - \text{C11} = 1.511(4)$, $\text{C11} - \text{H11A} = 0.98$, $\text{N21} - \text{C22} = 1.397(3)$, $\text{N21} - \text{C26} = 1.483(3)$, $\text{C22} - \text{C23} = 1.400(3)$, $\text{C23} - \text{C24} = 1.392(4)$, $\text{C23} - \text{H23} = 0.95$, $\text{C24} - \text{C25} = 1.521(3)$, $\text{C25} - \text{H25A} = 0.98$, $\text{C26} - \text{C27} = 1.514(3)$, $\text{C26} - \text{H26A} = 0.99$, $\text{C27} - \text{C32} = 1.402(4)$, $\text{C28} - \text{C29} = 1.402(4)$, $\text{C28} - \text{C33} = 1.510(4)$, $\text{C29} - \text{C30} = 1.389(4)$, $\text{C29} - \text{C34} = 1.520(4)$, $\text{C30} - \text{C31} = 1.400(4)$, $\text{C31} - \text{C32} = 1.401(4)$, $\text{C31} - \text{C36} = 1.512(4)$, $\text{C32} - \text{C37} = 1.507(3)$, $\text{C33} - \text{H33A} = 0.98$, $\text{C34} - \text{H34A} = 0.98$, $\text{C35} - \text{H35A} = 0.98$, $\text{C36} - \text{H36A} = 0.98$, $\text{C37} - \text{H37A} = 0.98$



Şekil 3.35. 31 Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

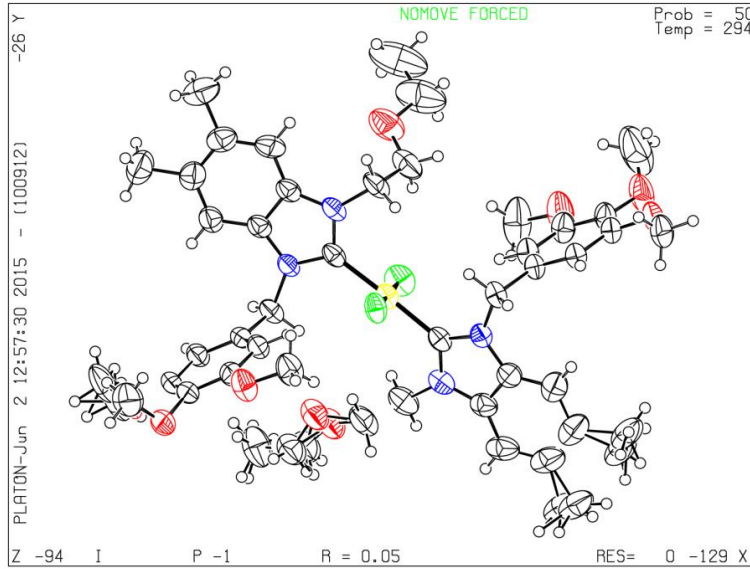
Çizelge 3.30. **3I** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
11	1.06 (t, 6H)	15.2	7.0
11a	1.21 (t, 6H)	15.6	7.0
12	2.32 (s, 12H)	20.3	-
10	3.36 (q, 4H)	47.8	7.1
10a	3.65 (q, 4H)	48.3	7.1
5	3.82 (s, 18H)	52.4	-
6	3.86 (s, 18H)	53.2	-
9	4.32 (t, 4H)	65.8	7.0
9a	4.50 (t, 4H)	66.9	7.0
8	5.58 (m, 8H)	70.1	-
8a	5.95 (m, 4H)	72.3	-
4	6.34 (s, 4H)	110.5	-
4a	6.51 (s, 4H)	111.4	-
7	6.75 (s, 4H)-	131.4, 131.5, 132.7, 132.9	-
13	6.90-7.28 (m, 2H)	134.2, 134.3	-
2	-	181.2	-

3I Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.35) 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.06$ ve $\delta = 1.21$ ppm'de triplet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.36$ ve $\delta = 3.65$ ppm'de quartet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.32$ ve $\delta = 4.50$ ppm'de triplet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 5.58$ ve $\delta = 5.95$ ppm'de singlet, olarak, gözlemlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)$ -3,4,5 grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)$ -3,4,5 hidrojenleri $\delta = 3.82$ ve $\delta = 3.86$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)$ -3,4,5 hidrojenleri $\delta = 6.34$, 6.51 ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)$ -3,4,5 grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 6.75$ ppm'de, singlet, $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ grubuna ait $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 2.32$ ppm'de singlet, $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 6.90$ - 7.28 ppm'de multipllet olarak gözlemlenmektedir.

3I Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.35) 2-etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 15.2$ ve 15.6 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 47.8$ ve 48.3 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 65.8$ ve 66.9 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 70.1$ ve 72.3 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)$ -3,4,5 grubuna ait karbonlardan $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)$ -3,4,5 karbonları $\delta = 52.4$ ve 53.2 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)$ -

3,4,5 karbonu $\delta = 110.5$ ve $\delta = 111.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)$ -3,4,5 aromatik karbonları $\delta = 131.4, 131.5, 132.7, 132.9$ ppm'de, $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ grubuna ait $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ karbonu $\delta = 20.3$ ppm'de, $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ aromatik karbonlar $\delta = 134.2, 134.3$ ppm'de, nikel-karben piki ise $\delta = 181.2$ gözlemlenmektedir.



Şekil 3.36. 3I Bileşiğine ait X-Işını kırınımı yapısı

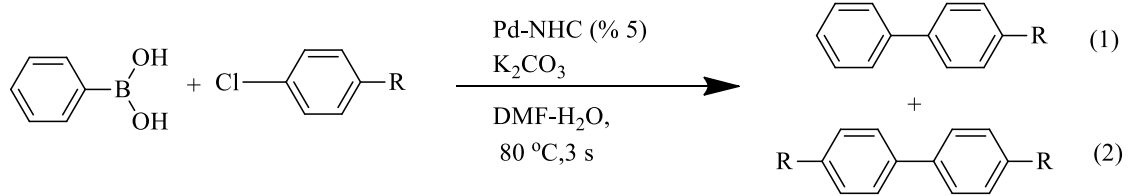
Kompleksin seçilmiş bağ uzunlukları Ni1-C51=1.905(3), Ni1-C1= 1.917(3) Ni1- C11 = 2.1744(8), Ni1 - C12 = 2.1897(8), C1- N21 = 1.356(3), C1- N11= 1.359(4), C2 - C7 = 1.381(4), C8A - H8A1 = 0.9600, C8B - H8B1= 0.9600, C5A- C6 = 1.377(6), C5A - C9A = 1.54(4), C5B - C6 = 1.377(6), C9B - H9B1 = 0.9600, C7- N11= 1.388(4), N11- C12B = 1.459(4), C12A - C13A = 1.505(5), C13A - O14A = 1.474(7), C13A - H13A= 0.9700, O14A - C15A= 1.024(9), C15A - C16A = 1.440(10), C12B - C13 = 1.505(5), C13B - O14B = 1.457(7), O14B - C15B = 1.226(9), C15B - H15C= 0.9700, N21- C22 = 1.458(4), C23- C24 = 1.376(4), C23- C28 = 1.382(4), C24 - C25 = 1.380(4), C24 - H24 = 0.9300, C26 - O31 = 1.370(4), C27 - O33 = 1.362(3), C27 - C28 = 1.388(4), C25 - O29 = 1.365(4), O29 - C30 = 1.419(6), O31 - C32 = 1.241(8), C52 - C53 = 1.391(4), C55 - C56 = 1.384(5), C56 - C57 = 1.385(4), C62 - C63 = 1.488(5), C63 -O64 = 1.375(5), O64 - C65 = 1.441(6), C65 - C66 = 1.395(10), N71 - C72 = 1.463(3), C72 - C73 = 1.514(4), C75 - O79 = 1.359(4), O79 - C80 = 1.418(4), O81- C82 = 1.407(5), O83A - C84A = 1.46(2),

3.4. Pd-PEPPSI NHC Katalizörlüğünde Suzuki-Miyaura ve Mizoroki-Heck Çapraz Eşleşme Reaksiyonu

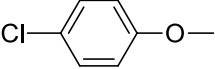
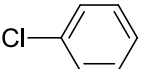
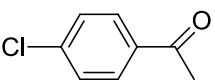
3.4.1. Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonu

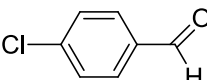
Sentezlenen palladyum karben kompleksleri fenil boronik asidin, aril klorürler ile olan eşleşme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanıldı. Kuru Schlenk tüpüne aril klorür (1 mmol), Pd-NHC (% 5 mol), fenil boronik asit (1.5 mmol), DMF-H₂O (3 mL-3 mL) ve K₂CO₃ (2 mmol) eklendi. 80 °C de 3 saat ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Ürün silika jel üzerinde saflaştırıldı. Ürünlerin kontrolü GC ve GC-MS ile yapıldı.

Çizelge 3.31. Pd-NHC katalizörlüğünde Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme Reaksiyonu



Deney No	Pd-NHC	Aril klorür	% Dönüşüm	1 %	2 %
1	2a		100	99	1
2	2b		94	94	-
3	2c		88	88	-
4	2d		100	100	-
5	2e		91	85	6
6	2f		96	96	-
7	2g		98	94	4
8	2h		90	88	2
9	2i		100	100	-
10	2j		100	92	8
11	2k		83	83	-
12	2l		100	100	-

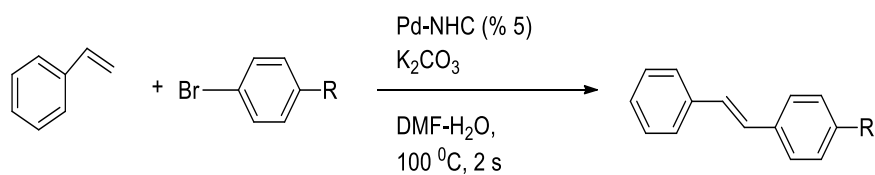
13	2a		90	90	-
14	2b		92	81	11
15	2c		60	60	-
16	2d		78	73	5
17	2e		97	80	17
18	2f		81	81	-
19	2g		84	76	8
20	2h		74	62	12
21	2i		75	65	10
22	2j		100	93	7
23	2k		72	72	-
24	2l		80	80	-
25	2a			100	92
26	2b	97		97	-
27	2c	100		100	-
28	2d	100		100	-
29	2e	92		92	-
30	2f	100		98	3
31	2g	97		92	5
32	2h	86		86	-
33	2i	91		88	3
34	2j	98		98	-
35	2k	83		83	-
36	2l	100		92	8
37	2a			100	100
38	2b		97	97	-
39	2c		97	95	2
40	2d		92	92	-
41	2e		100	97	3
42	2f		93	93	-
43	2g		96	90	6
44	2h		96	96	-

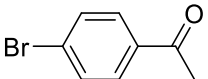
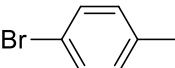
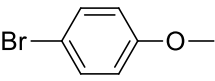
45	2i		100	100	-
46	2j		95	95	-
47	2k		87	87	-
48	2l		98	98	-
49	2a		80	80	-
50	2b		92	92	-
51	2c		96	92	4
52	2d		100	94	6
53	2e		83	83	-
54	2f		100	89	11
55	2g		96	96	-
56	2h		97	90	7
57	2i	100	100	-	
58	2j	91	91	-	
59	2k	96	88	8	
60	2l	99	96	3	

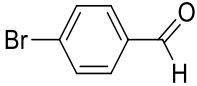
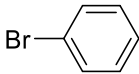
3.4.2. Mizoroki-Heck çapraz eşleşme reaksiyonu

Sentezlenen palladyum karben kompleksleri fenil boronik asidin, aril klorürler ile olan eşleşme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanıldı. Kuru Schlenk tüpüne aril klorür (1 mmol), Pd-NHC (% 5 mol), sitiren (1.5 mmol), DMF-Su (3 ml-3 ml) ve K_2CO_3 (2 mmol) eklendi. 80 °C de 2 saat ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Ürün silika jel üzerinde saflaştırıldı. Ürünlerin kontrolü GC ve GC-MS ile yapıldı.

Çizelge 3.32. Pd-NHC katalizörlüğünde Mizoroki-Heck Çapraz Eşleşme Reaksiyonu



Deney No	Pd-NHC	Aril bromür	% Dönüşüm	% Verim
1	2a		100	100
2	2b		99	95
3	2c		100	100
4	2d		96	92
5	2e		86	86
6	2f		100	98
7	2g		100	100
8	2h		99	99
9	2i		100	100
10	2j		100	88
11	2k		97	97
12	2l		91	91
13	2a		96	96
14	2b		100	98
15	2c		99	90
16	2d		91	91
17	2e		97	97
18	2f		86	86
19	2g		100	96
20	2h		98	98
21	2i		100	100
22	2j		100	91
23	2k		100	100
24	2l		95	95
25	2a		95	80
26	2b		96	91
27	2c		88	80
28	2d		82	68
29	2e		53	53
30	2f		80	80

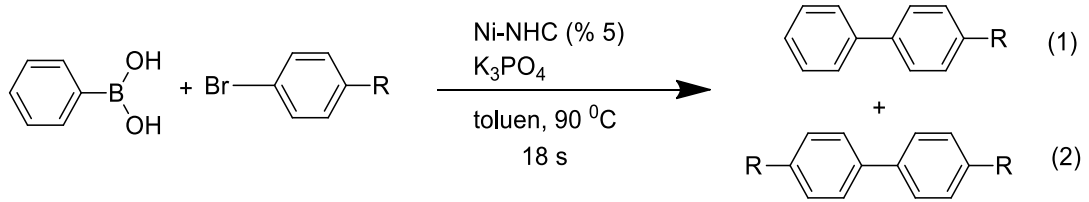
31	2g		95	81
32	2h		91	91
33	2i		88	78
34	2j		76	76
35	2k		84	84
36	2l		79	79
37	2a		91	87
38	2b		95	95
39	2c		86	86
40	2d		94	94
41	2e		80	80
42	2f		88	76
43	2g		100	100
44	2h		87	87
45	2i		92	90
46	2j		99	95
47	2k		100	100
48	2l		83	83
49	2a		100	100
50	2b		98	98
51	2c		94	94
52	2d		89	89
53	2e		86	72
54	2f		95	91
55	2g		100	100
56	2h		98	96
57	2i		94	94
58	2j		89	89
59	2k		100	100
60	2l		100	86

3.5. Ni-NHC Katalizörlüğünde Suzuki-Miyaura ve Kumada-Torino Çapraz Eşleşme ve Borilasyon Reaksiyonu

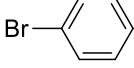
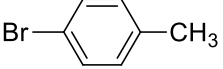
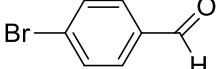
3.5.1. Suzuki-Miyaura Çapraz Eşleşme Reaksiyonu

Sentezlenen nikel karben kompleksleri fenil boronik asidin, aril bromürler ile olan eşleşme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanıldı. Kuru Schlenk tüpüne aril klorür (1 mmol), Ni-NHC (% 5 mol), fenil boronik asit (1.3 mmol), toluen (3 mL) ve K_3PO_4 (2.6 mmol) eklendi. 90 °C de 18 saat ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Ürün silika jel üzerinde saflaştırıldı. Ürünlerin kontrolü GC ve GC-MS ile yapıldı.

Çizelge 3.33. Ni-NHC katalizörlüğünde Suzuki-Miyaura Çapraz Eşleşme Reaksiyonu



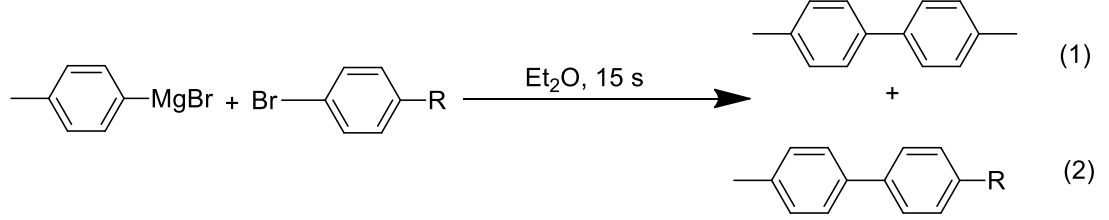
Deney No	Ni-NHC	Aril bromür	% Dönüşüm	% Verim1	% Verim2
1	3c		94	73	21
2	3d		95	64	31
3	3e		95	68	27
4	3f		96	80	16
5	3j		97	78	19
6	3l		96	94	2
7	3c		41	24	17
8	3d		56	43	13
9	3e		57	41	16
10	3f		72	60	12
11	3j		69	58	11

12	3l		77	63	14
13	3c		78	62	16
14	3d		75	61	14
15	3e		81	71	10
16	3f		89	78	11
17	3j		92	80	12
18	3l		96	88	8
19	3c		95	71	24
20	3d		93	80	13
21	3e		88	79	8
22	3f		91	88	3
23	3j		86	83	3
24	3l		90	90	-
25	3c		77	70	7
26	3d		86	77	9
27	3e		82	69	13
28	3f		80	76	4
29	3j		93	89	4
30	3l		95	85	10

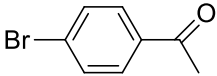
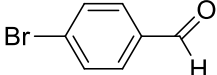
3.5.2. Kumado-Tamao-Corriu çapraz eşleşme reaksiyonu

Sentezlenen nikel karben kompleksleri Grignard bileşiklerinin, aril bromürler ile olan eşleşme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanıldı. Kuru Schlenk tüpüne aril bromür (1 mmol), Ni-NHC (% 3 mol), para tolil magnezyum bromürün (1.5 mmol), Et₂O (3 mL) eklendi. Oda sıcaklığında karıştırıldı. Ürün silika jel üzerinde saflaştırıldı. Ürünlerin kontrolü GC ve GC-MS ile yapıldı.

Çizelge 3.34 Ni-NHC katalizörlüğünde para tolil magnezyum bromürün aril bromürlerle gerçekleşen Kumado-Tamao-Corriu Çapraz Eşleşme Reaksiyonu



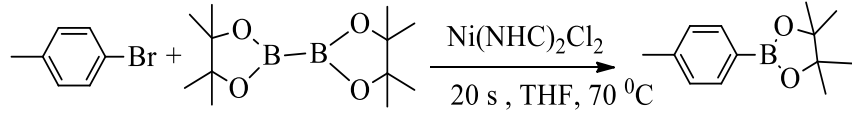
Deney No	Ni-NHC	Aril bromür	% Dönüşüm	% Verim 1	% Verim 2
1	3c		100	5	95
2	3d		97	23	74
3	3e		100	87	13
4	3f		99	33	68
5	3j		100	11	89
6	3l		100	4	96
7	3c		82	47	35
8	3d		80	42	38
9	3e		90	24	66
10	3f		82	32	50
11	3j		98	28	70
12	3l		100	17	83
13	3c		99	27	72
14	3d		95	15	80
15	3e		100	19	81
16	3f		97	32	75
17	3j		100	10	90
18	3l		100	17	83

19	3c		100	89	11
20	3d		96	6	90
21	3e		98	74	24
22	3f		100	22	78
23	3j		100	22	87
24	3l		100	10	90
25	3c		88	80	8
26	3d		92	9	83
27	3e		95	76	19
28	3f		100	25	75
29	3j		96	17	79
30	3l		100	12	88

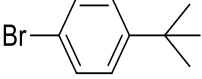
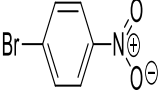
3.5.3. Borilasyon Reaksiyonu

Sentezlenen nikel karben kompleksleri, bis(pinakolato)diboranın, aril bromürler ile olan reaksiyonlarında katalizör olarak kullanıldı. Kuru Schlenk tüpüne aril bromür (1 mmol), Ni-NHC (% 5 mol), bis(pinakolato)diboran (1.3 mmol), THF (3 ml) ve NaO^tBu (3 mmol), eklendi. 70 °C de 18 saat ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Ürün silika jel üzerinde saflaştırıldı. Ürünlerin kontrolü GC ve GC-MS ile yapıldı.

Çizelge 3.35. Ni-NHC katalizörlüğünde borilasyon reaksiyonu



Deney No	Ni-NHC	Aril bromür	%Dönüşüm	%Verim
1	3c		12	-
2	3d		18	-
3	3e		33	33
4	3f		61	57
5	3j		84	80
6	3l		80	80
7	3c		8	-
8	3d		38	33
9	3e		16	-
10	3f		43	37
11	3j		54	54
12	3l		57	57
13	3c		88	62
14	3d		64	43
15	3e		77	40
16	3f		84	48
17	3j		63	38
18	3l		68	44
19	3c		10	-
20	3d		8	-
21	3e		61	17
22	3f		75	14
23	3j		72	28
24	3l		84	37

25	3c		13	-
26	3d		37	37
27	3e		78	70
28	3f		69	69
29	3j		82	75
30	3l		87	81
31	3c		14	-
32	3d		42	39
33	3e		55	48
34	3f		61	60
35	3j		82	67
36	3l		80	71

4. SONUÇ VE TARTIŞMALAR

Geçiş metal katalizli organik tepkimeler akademik ve endüstriyel açıdan oldukça önemlidir. Yeni bağların oluşumunu içeren bu tepkimelerden elde edilen ürünler; doğal ve farmasötik ürünler ile organik foto-elektronik materyallerin sentezinde önemli bir rol oynamıştır. NHC'ler oksidatif katılım basamağını kolaylaştıran elektron sunma özelliği ve redüktif eliminasyon basamağına yardımcı olan ligant hacmi gibi özellikleri modifiye edilebilmesi bakımından önemli bir ligant grubudur.

Biaril yapısı doğal bileşikler, polimerler, farmasötik özelliğe sahip bileşikler, sıvı kristaller ve ligant olarak organometalik kimyada geniş bir aralıkta yer almaktadır. Bu bileşiklerin sentezinde genellikle palladyum ve rutenyum fosfin kompleksleri kullanılmaktadır. Fakat metal-fosfin bağları oksidasyon şartlarında ve yüksek sıcaklıkta kararlı değildir. Oysa NHC kompleksleri yüksek sıcaklıklarda ve oksidasyon şartlarında fosfin komplekslerine göre daha karardır. Fark edilen bu özellik, son yıllarda karbenlere önemli bir uygulama olanağı sağlamıştır.

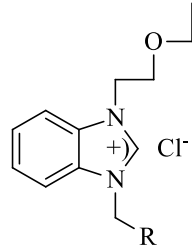
Ni-NHC sistemi, Pd, Ru, Rh-NHC sistemlerine göre kısmen daha az çalışılmış olmasına rağmen, diğer d^{10} metallerine göre mol başına 1€ fiyatıyla Ni; Pd ve Pt in 1.2 € ve 7.9 € dan daha yüksek olan fiyatlarına göre daha ekonomik olması, Ni katalizli reaksiyonların son yıllarda önemli bir gelişme göstermesine ve organik sentezin gelişmesinde en büyük etkiye sahip olmasına yol açmıştır. Birçok durumda Ni-NHC kompleksleri, yeni katalitik dönüşümlerin gelişmesinde emsalsiz bir katkı sağladığı için endüstri ve organik sentezde kanıtlanmış etkin pratik kullanım ve yüksek performansa sahip olmuşlardır.

Buna ilaveten son 10 yılda C-C çapraz eşleşme, aminasyon, aril halojenürlerin dehalojenasyonu, sekonder alkollerin oksidasyonu, C-S eşleşmeleri, C-F bağının aktivasyonu ve [2+2+2] siklokatılım reaksiyonları gibi birçok organik dönüşümde Ni-NHC komplekslerinin kullanılmaya başlandığı görülmüştür.

Bu tez kapsamında, çeşitli *N*-Heterosiklik Karben öncülleri sentezlendi ve sonraki aşamada bu karben öncüllerinden yola çıkılarak Pd-PEPPSI tür NHC

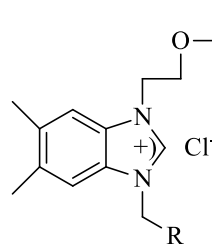
kompleksleri ve Ni-NHC kompleksleri elde edildi. Sentezlenen tüm bileşiklerin analizi $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve çeşitli mikroanaliz yöntemleri kullanılarak yapıldı. Son aşama olan katalitik reaksiyon denemelerinde ise; Pd-PEPPSI komplekslerinin Suzuki-Miyaura Çapraz Eşleşme Reaksiyonu ve Mizoroki-Heck Çapraz Eşleşme Reaksiyonundaki, Ni-NHC komplekslerinin de Suzuki-Miyaura Çapraz Eşleşme Reaksiyonu, Kumada-Tamao-Corriu Çapraz Eşleşme Reaksiyonu ve Borilasyon Reaksiyonu üzerindeki katalitik aktiviteleri incelendi. Bu bağlamda elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- *N*-Süstitüye benzimidazolyum tuzları (**1a-1l**) sentezlenerek yapıları spektroskopik yöntemler ile aydınlatıldı.



R

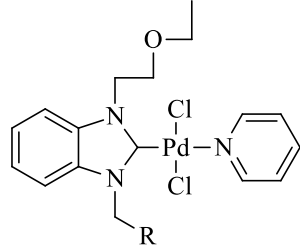
- 2a** $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-4}$
2b $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-2,4,6}$
2c $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4\text{-2,3,5,6}$
2d $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-2,3,4,5,6}$
2e $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{-4}$
2f $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3\text{-3,4,5}$



R

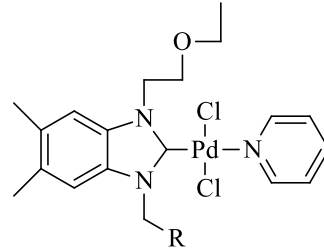
- 2g** $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-4}$
2h $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-2,4,6}$
2i $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4\text{-2,3,5,6}$
2j $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-2,3,4,5,6}$
2k $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{-4}$
2l $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3\text{-3,4,5}$

- Pd-NHC kompleksleri (**2a-2l**) sentezlendi ve spektroskopik yöntemler ile karakterizasyonu yapıldı.



R

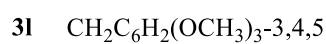
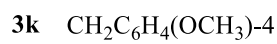
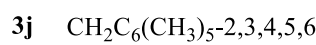
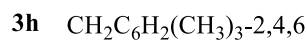
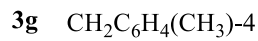
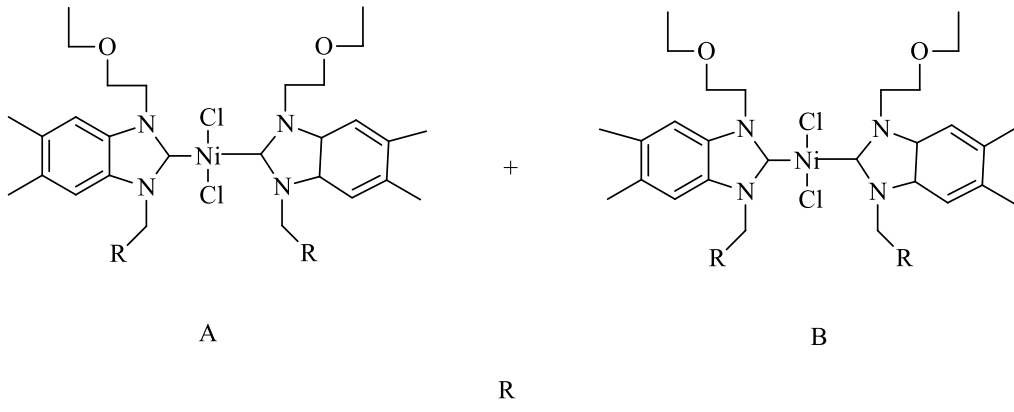
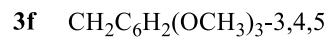
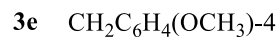
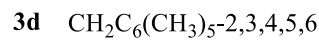
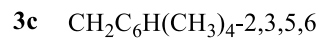
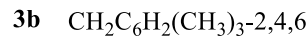
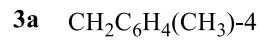
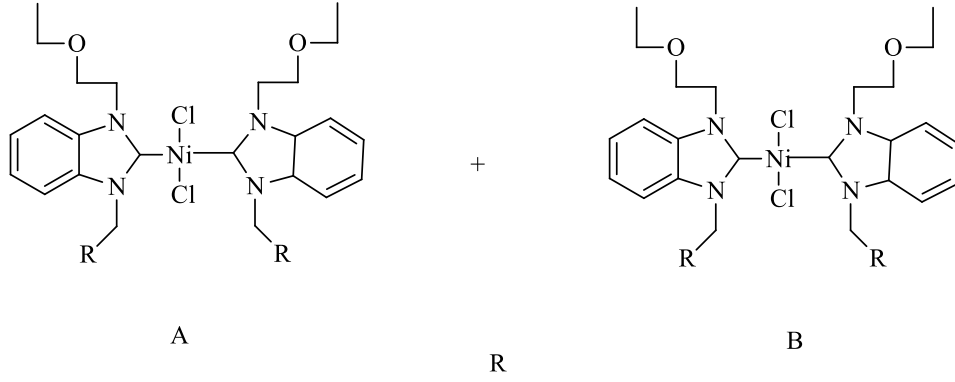
- 2a** CH₂C₆H₄(CH₃)-4
2b CH₂C₆H₂(CH₃)₃-2,4,6
2c CH₂C₆H(CH₃)₄-2,3,5,6
2d CH₂C₆(CH₃)₅-2,3,4,5,6
2e CH₂C₆H₄(OCH₃)-4
2f CH₂C₆H₂(OCH₃)₃-3,4,5



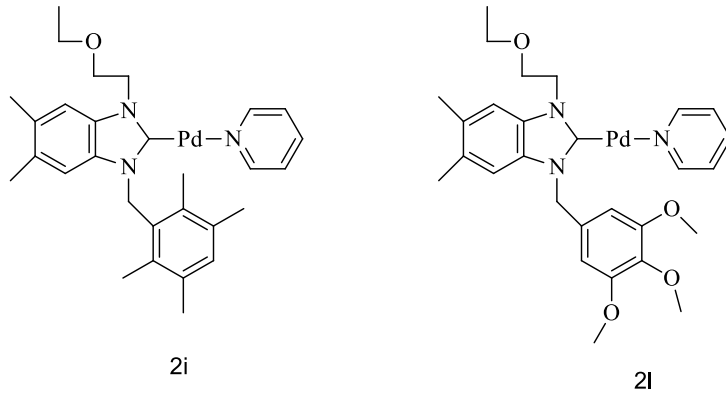
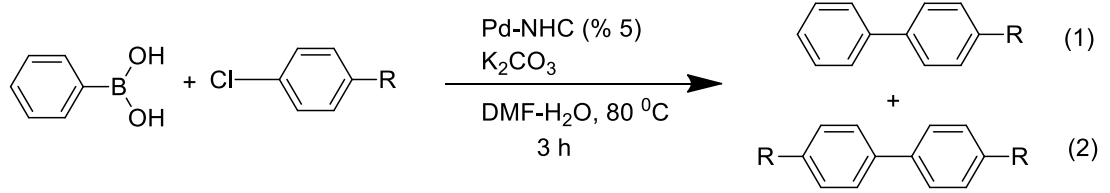
R

- 2g** CH₂C₆H₄(CH₃)-4
2h CH₂C₆H₂(CH₃)₃-2,4,6
2i CH₂C₆H(CH₃)₄-2,3,5,6
2j CH₂C₆(CH₃)₅-2,3,4,5,6
2k CH₂C₆H₄(OCH₃)-4
2l CH₂C₆H₂(OCH₃)₃-3,4,5

- Ni-NHC kompleksleri (**3a-3l**) sentezlendi ve spektroskopik yöntemler ile karakterizasyonu yapıldı.

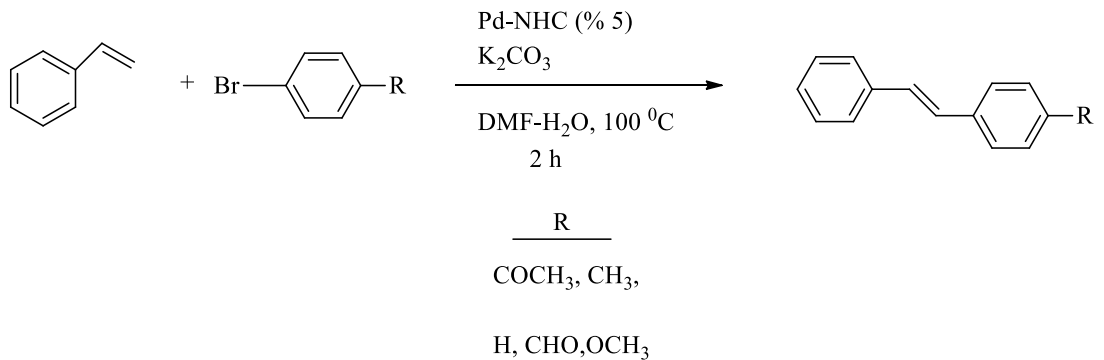


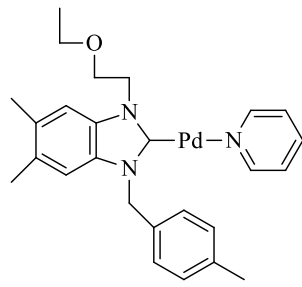
- Pd-PEPPSI-NHC katalizörlüğünde Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonundaki katalitik aktiviteleri incelendi.



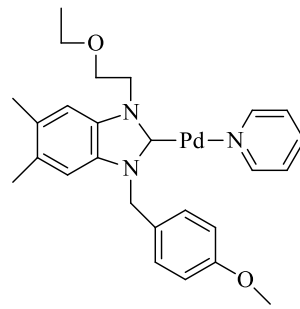
Pd komplekslerinin Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonunda aktif katalizörler olduğu görüldü. Eşleşme ürünleri % 60 - % 100 verimlerle elde edildi. Sentezlenen kompleksler arasında 2i ve 2l komplekslerinin daha aktif oldukları gözlemlendi.

- Pd-PEPPSI-NHC katalizörlüğünde Mizoroki-Heck çapraz eşleşme reaksiyonundaki katalitik aktiviteleri incelendi.





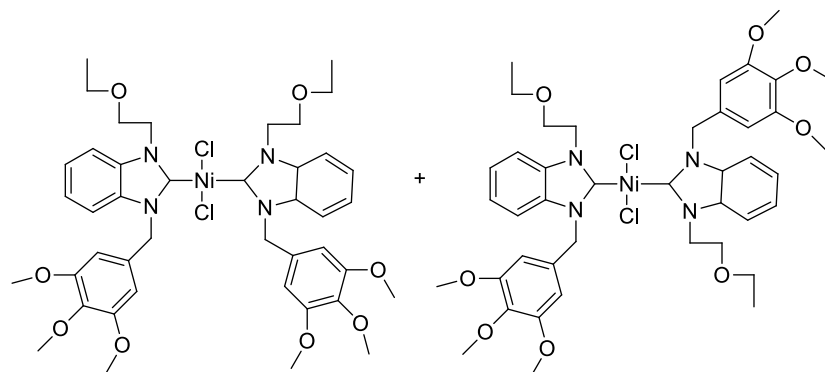
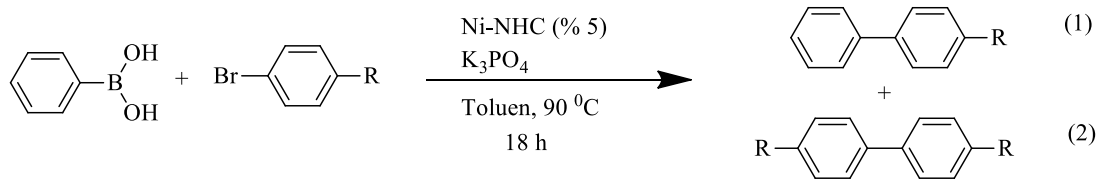
2g



2k

Pd komplekslerinin Mizoroki-Heck çapraz eşleşme reaksiyonunda aktif katalizörler olduğu görüldü. Eşleşme ürünleri % 53 - % 100 verimlerle elde edildi. Sentezlenen kompleksler arasında 2g ve 2k komplekslerinin daha aktif oldukları gözlemlendi.

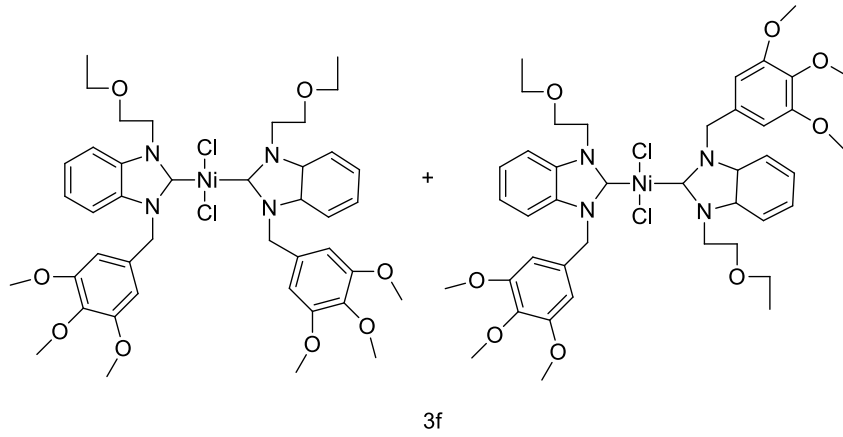
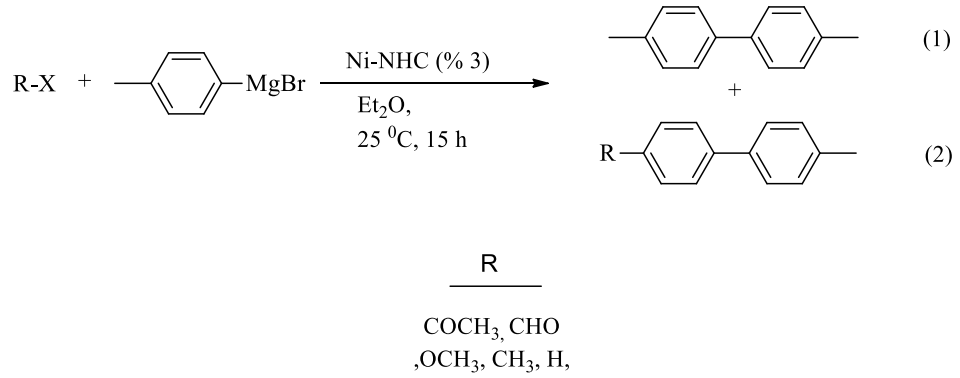
- Ni-NHC katalizörlüğünde Suzuki-Miyaura, Kumada-Tamao-Corriu Çapraz Eşleşme ve Borilasyon Reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri incelendi.



3f

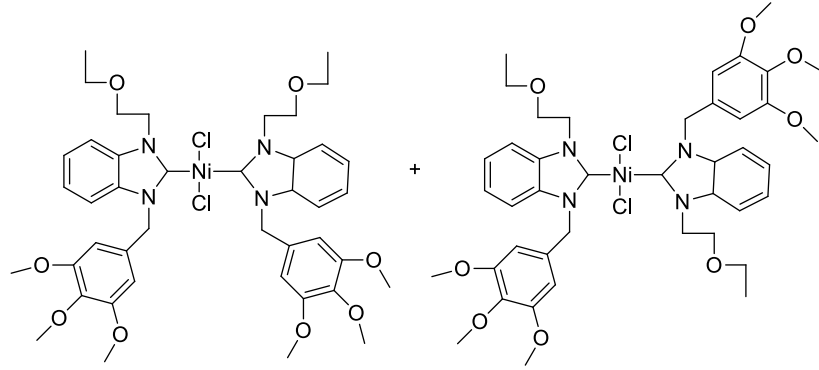
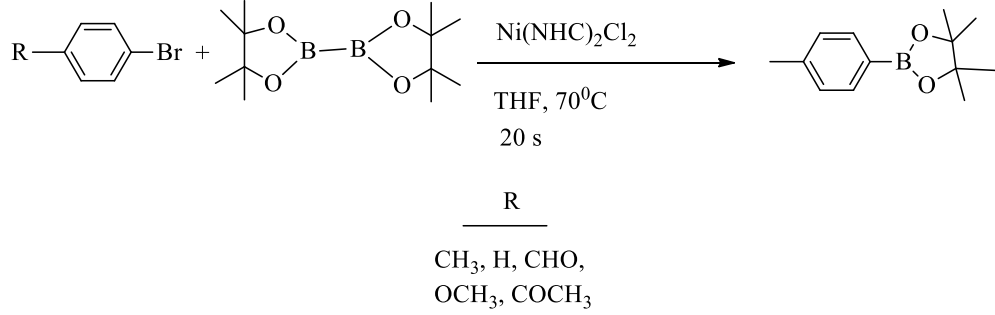
Ni komplekslerinin Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonunda aktif katalizörler olduğu fakat katalitik aktivitelerinin Pd komplekslerine nazaran daha düşük olduğu görüldü. Eşleşme ürünleri % 24 - % 94 verimlerle elde edildi. Sentezlenen kompleksler arasında 3f kompleksinin daha aktif olduğu gözlemlendi.

- Ni-NHC katalizörlüğünde Kumada-Tamao-Corriu çapraz eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri incelendi.



Ni komplekslerinin Kumada-Tamao-Corriu çapraz eşleşme reaksiyonunda aktif katalizörler olduğu görüldü. Homokapling eşleşme ürünleri % 5 - % 89 verimlerle elde edilirken, çapraz eşleşme ürünleri % 11 - % 95 verimlerle elde edildi. Sentezlenen kompleksler arasında 3f kompleksinin daha aktif olduğu gözlemlendi.

Ni-NHC katalizörlüğünde Borilasyon reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri incelendi.



3f

Ni komplekslerinin Borilasyon reaksiyonunda nispeten aktif katalizörler olduğu fakat katalitik aktivitelerinin Pd komplekslerine ve Ni katalizörlüğünde gerçekleşen diğer iki katalitik tepkimeye nazaran daha düşük olduğu ve bazı komplekslerin ise borilasyon tepkimesinde hiç aktivite gösteremedikleri görüldü. Tepkime ürünlerinde enyüksek verim % 80 olarak elde edildi. Sentezlenen kompleksler arasında 3f kompleksinin daha aktif olduğu gözlemlendi.

Ayrıca bundan sonraki çalışmalarda;

- Sentezlenen Pd-NHC ve Ni-NHC komplekslerinin farklı katalitik sistemler üzerindeki katalitik aktivitelerinin incelenmesi,
- Karben öncüllerinin Ru, Rh, Ag gibi farklı metallerle oluşturacağı yeni NHC kompleksleri sentezlemesi,
- Sentezlenecek olan bu yeni metal komplekslerinin çeşitli katalitik uygulamalardaki katalitik aktivitelerinin incelenmesi planlanmaktadır.

5. KAYNAKLAR

- [1] M.F. Lappert, R.S. Rowe, *The role of group 14 element carbene analogues in transition metal chemistry*, **Coord. Chem. Rev.**, 100 (1990) 267.
- [2] C. W. Bauschlicher Jr, H. F. Schaefer III and P. S. Bagus, *Structure and energetics of simple carbenes methylene, fluoromethylene, chloromethylene, bromomethylene, difluoromethylene, and dichloromethylene*, **J. Am. Chem. Soc.**, 99 (1977) 7106–7110.
- [3] T. W. Hanks, R.A. Ekeland, K. Emerson, R.D. Larsen, P.W. Jennings, *Reactions of diazomethane derivatives with platinum(II) : a facile method for platinum ylide preparation*, **Organometallics**, 6 (1987) 28-32.
- [4] T.W. Hanks, P.W. Jennings, *Platinacyclobutanes on the route to cyclopropanation*, **J. Am. Chem. Soc.**, 109 (1987) 5023-5025.
- [5] Taylor, T. E., Hall, M. B., *Theoretical comparison between nucleophilic and electrophilic transition metal carbenes using generalized molecular orbital and configuration interaction methods*, **J. Am. Chem. Soc.**, 106 (1984) 1576-1584.
- [6] Lappert, M. F., *The coordination chemistry of electron-rich alkenes (enetetramines)*, **J. Organomet. Chem.**, 358 (1988) 185-214.
- [7] G. Frenking, M. Sola, S. F. Vyboishchikov, *Chemical Bonding In Transition Metal Carbene Complexes*, **J. Organomet. Chem.**, 690 (2005) 6178-6204.
- [8] S. F. Vyboishchikov, G. Frenking, *Structure and Bonding of Low-Valent (Fischer-Type) and High-Valent (Schrock-Type) Transition Metal Carbene Complexes*, **G. Chem. Eur. J.**, 4 (1998) 1428-1438.
- [9] Y. Canac, M. Soleilhavoup, S. Conejero, G. Bertrand, *Stable non-N-heterocyclic carbenes (non-NHC): recent progress*, **J. Organomet. Chem.**, 689 (2004) 3857-3865.
- [10] E.O. Fischer, *On the Existence of a Tungsten Carbonyl Carbene Complex*, A. Maasböl, **Angew. Chem., Int. Ed. Engl.**, 3 (1964) 580.
- [11] R.R. Schrock, *An Alkylcarbene Complex of Tantalum by Intramolecular α -Hydrogen Abstraction*, **J. Am. Chem. Soc.**, 96 (1974) 6796.
- [12] A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, R. Krafczyk and W. J. Marshall, *1,3,4,5-Tetraphenylimidazol-2-ylidene: The Realization of Wanzlick's Dream*, **Angew. Chem., Int. Ed.**, 37 (1998) 1963–1965.
- [13] H.W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Direct Synthesis of a Mercury Salt-Carbene Complex*, **Angew. Chem., Int. Ed. Engl.**, 7 (1968) 141–142.
- [14] K. Öfele, *1, 3-Dimethyl-4-imidazolinylliden-(2)-pentacarbonylchrom ein neuer bergangsmetall-carben-komplex*, **J. Organomet. Chem.**, 12 (1968) 42–43.
- [15] C. C. Scarborough, M. J. W. Grady, I. A. Guzei, B. A. Gandhi, E. E. Bunel, S. S. Stahl, *Pd II Complexes Possessing a Seven-Membered N-Heterocyclic Carbene Ligand*, **Angew. Chem., Int. Ed.**, 44 (2005) 5269–5272.
- [16] M. F. Lappert, *Contributions to the chemistry of carbenometal chemistry*, **J. Organomet. Chem.**, 690 (2005) 5467–5473.
- [17] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow and M. Kline, *A stable crystalline carbene*, **J. Am. Chem. Soc.**, 113 (1991) 361–363.

- [18] R.H. Holm, J. P. Donahue, *A thermodynamic scale for oxygen atom transfer reactions*, **Polyhedron**, 12 (1993) 571-589.
- [19] M.K. Denk, J.M. Rodezno, S. Gupta, A.J. Lough, *Synthesis and reactivity of subvalent compounds: part 11. Oxidation, hydrogenation and hydrolysis of stable diamino carbenes*, **J. Organomet. Chem.**, (2001) 242-253.
- [20] R. W.Alder, P. R.Allen, S.J. Williams, *Carceplexes and hemicarceplexes: Molecular encapsulation—From hours to forever*, **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, (1995) 1267-1268.
- [21] D.J. Cardin, B. Cetinkaya, M.F. Lappert, *Transition metal-carbene complexes*, **Chem. Rev.**, 72 (1972) 545-574.
- [22] M.-T. Lee, C. -H. Hu, *Density functional study of N-heterocyclic and diamino carbene complexes: Comparison with phosphines*, **Organometallics**, 23 (2004) 976-983.
- [23] W. A. Herrmann, A. Köcher, *N-Heterocyclic carbenes*, **C. Angew. Chem., Int. Ed. Engl.**, 36 (1997) 2162-2187.
- [24] D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. F. Yates, *Unprecedented C–H bond oxidative addition of the imidazolium cation to Pt⁰: a combined density functional analysis and experimental study*, **Chem. Comm.**, (2001) 355–356.
- [25] H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Facile synthesis of silver (I)-carbene complexes. Useful carbene transfer agents*, **Organometal.**, 17 (1998) 972-975.
- [26] A. Kascatan-Nebioglu, M. J. Panzner, J. C. Garrison, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *Synthesis and structural characterization of N-heterocyclic carbene complexes of silver (I) and rhodium (I) from caffeine*, **Organometal.**, 23 (2004) 1928.
- [27] A. A. D. Tulloch, A. A. Danopoulos, S. Winston, S. Kleinhenz, G. Eastham, , *N-Functionalised heterocyclic carbene complexes of silver*, **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, (2000) 4499.
- [28] C. Köcher, W. A. Herrmann, *Heterocyclic carbenes. One-pot synthesis of rhodium and iridium carbene complexes*, **J. Organomet. Chem.**, 532 (1997) 261.
- [29] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow and M. Kline, *A stable crystalline carbene*, **J. Am. Chem. Soc.**, 113 (1991) 361–363.
- [30] K. Öfele, W. A. Herrmann, D. Mihailios, M. Elison, E. Herdtweck, W. Scherer and J. Mink, *Multiple Bonds Between Main-Group Elements And Transition-Metals*, **J. Organomet. Chem.**, 459 (1993) 177–184.
- [31] B. Cetinkaya, G. H. King, S. S. Krishnamurthy, M. F. Lappert, J. B. Pedley, *Photoelectron spectra of electron-rich olefins and an isostructural boron compound; olefins of exceptionally low first ionisation potential*, **J. Chem. Soc.Chem. Commun.**, (1971) 1370-1371.
- [32] H. E. Winberg, J. E. Carnahan, D. D. Coffman, M. Brown, M. *trans*-2-Cycloheptenone, **J. Am. Chem. Soc.**, 87 (1965) 2055-2056.
- [33] H. Küçükbay, “*Tetraaminoalkenler (elektronca zengin olefinler)*”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1993.
- [34] İ. Özdemir, “*Azot Üzerinde İşlevsel Grup Taşıyan tetraaminoalkenler ve Bunlardan Türeyen Karben Kompleksleri*”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.
- [35] B. Alıcı, “*Pirimidin Çekirdeği İçeren tetraaminoalkenlerin Sentezi ve Özellikleri*”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.
- [36] N. Gürbüz, “*Geçiş Metal Karben Komplekslerinin Sentezi ve Katalitik Özelliklerinin İncelenmesi*”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.

- [37] B. Binbaşıoğlu, “*p*-süstitüye Benzil Grubu İçeren tetraaminoalkenler ve Bunlardan Türeyen Karben Kompleksleri”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1998.
- [38] Y. Gök, “İşlevsel tetraaminoalkenlerin Sentezi ve Özellikleri”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1999.
- [39] M. Yiğit, “Kiral Merkezli entetraaminlerin Sentezi ve Özellikleri”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2002.
- [40] N. Gürbüz, “Polimer Destekli Karben Kompleksleri ve Özellikleri”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2002.
- [41] S. Demir, “Hacimli Benzil Grubu İçeren diaminokarben Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2001.
- [42] S. Yaşar, “İşlevsel Grup İçeren diaminoakarbon Kompleksleri ve Özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2004.
- [43] K. Karaaslan, “1-süstitüye ve 1,3-disüstitüye Perimidinlerin Sentezi ve Tepkimeleri”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2003.
- [44] Y. Arıkan, “İyonik Sıvı Katalizörlüğünde Bazı Organik Tepkimeler ve Özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2005.
- [45] B. Yiğit, “Bazik Fonksiyonlu N-heterosiklik Karben Kompleksleri”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2005.
- [46] E. Orhan, “Benzimidazolidin Çekirdeği İçeren Elektronca Zengin Olefinlerin Sentezi ve Özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2001.
- [47] M. Güven, “Benzimidazol Türevlerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2000.
- [48] S. Çelik, “Heterosiklik Süstitüye bisbenzimidazolidin Türevlerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2006.
- [49] S. Demir, “Kelat Yapılı N-heterosiklik Karben Öncüllerinin Sentezi ve Katalitik Özellikleri”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2007.
- [50] S. Yaşar, “Karbon-halojenür Bağlarının N-heterosiklik Karben Katalizörleri ile Aktivasyonu”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2008.
- [51] Ö. Doğan, “N-Heterosiklik Karben Katalizli C-H Aktivasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2008.
- [52] E. Özge Özcan, “Karben Katalizörlüğünde Ketonların İndirgenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2009.
- [53] Ö. Özeroğlu, “İyonik Sıvıda Amin ve Ester Oluşumu”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2009.
- [54] M. Akkoç, “N-Heterosiklik Karben Katalizörlüğünde Eterifikasyon”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2009.
- [55] N. Temelli, “Gümüş ve Altın N-heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, 2010.
- [56] M. Kaloğlu, “N-Heterosiklik Karben Katalizli Aminasyon”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2011.
- [57] R. Zengin, “Siklobütan Grubu İçeren NHC ve Metal Komplekslerinin Sentezi İle Özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, 2013.
- [58] Ö. Doğan, “Polidentat Karben Öncüllerinin Sentezi ve Özellikleri”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2014.
- [59] K. Buldurun “Benzimidazol Çekirdeği İçeren Azol Komplekslerinin Sentezi ve Katalitik Özellikleri”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2015.
- [60] M. Akkoç “İmidazol ve Benzimidazol İçeren N-Heterosiklik Karbenöncüllerinin Sentezi ve Özellikleri”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2015.

- [61] E.Ö.Karaca “*Tetrahidropirimidin İçeren Karben Öncüllerinin Sentezi ve Özellikleri*”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2015.
- [62] N. Kaloğlu “*Sülfonat Fonksiyonlukarben Öncülleri ve Özellikleri*”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2015.
- [63] S. Diez-Gonzalez, N. Marion and S. P. Nolan, *N-Heterocyclic carbenes in late transition metal catalysis*, **Chem. Rev.**, 109 (2009) 3612–3676.
- [64] F. Izquierdo, M. Corpet, and S. P. Nolan, *The Suzuki–Miyaura Reaction Performed Using a Palladium–N-Heterocyclic Carbene Catalyst and a Weak Inorganic Base*, **Eur. J. Org. Chem.**, 2015.
- [65] S. Yaşar, Ç. Şahin, M. Arslan, İ. Özdemir, *Synthesis, characterization and the Suzuki–Miyaura coupling reactions of N-heterocyclic carbene Pd(II)pyridine (PEPPSI) complexes*, **J. Organometallic Chem.**, 776 (2015) 107–112.
- [66] I. Young et al. **Inorganic Chemistry Commun.**, 22 (2012) 33–36.
- [67] T.V. Magdesieva, O.M. Nikitin, A.V. Yakimansky, M.Y. Goikhman, I.V. Podeshvo, *New heterobimetallic Cu(I)-Pd(II)-containing polymer complexes, Electrochemical synthesis and application in catalysis*, 56 (2011) 3666–3672.
- [68] J. R. Naber, B. P. Fors, X. Wu, J. T. Gunn, S. L. Buchwald, *Stille Cross-Coupling Reactions Of Aryl Mesylates And Tosylates Using A Biarylphosphine Based Catalyst System*, **Heteroc.**, 80 (2010) 2.
- [69] G. Manolikakes, M. A. Schade, C. M. Hernandez, H. Mayr, P. Knochel, *Negishi Cross-Couplings of Unsaturated Halides Bearing Relatively Acidic Hydrogen Atoms with Organozinc Reagents*, **Org. Lett.**, 10 (2008) 13.
- [70] C. Qi, *Palladium-catalyzed Hiyama-type cross-coupling reactions of arenesulfonates with organosilanes*, **J. Org. Chem.**, 78 (2013) 5022–5025.
- [71] I. P. Beletskaya, A. D. Averin, *Palladium-catalyzed arylation of linear and cyclic polyamines*, **Pure Appl. Chem.**, 76 (2004) 1605–1619.
- [72] Z. Jin, S. –X. Guo, X. –P. Gu, L. –L. Qiu, H. –B. Song, J. –X. Fang, *Highly Active, Well-Defined (Cyclopentadiene)(N-heterocyclic carbene)palladium Chloride Complexes for Room-Temperature Suzuki–Miyaura and Buchwald–Hartwig Cross-Coupling Reactions of Aryl Chlorides*, **Adv. Synth. Catal.**, 351(2009) 1575–1585.
- [73] N. Marion, O. Navarro, J. –G. Mei, E.D. Stevens, N.M. Scott, S. P. Nolan, *Modified (NHC) Pd (allyl) Cl (NHC= N-heterocyclic carbene) complexes for room-temperature Suzuki–Miyaura and Buchwald–Hartwig reactions*, **J. Am. Chem. Soc.** 128 (2006) 4101–4111.
- [74] S. Demir, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, H. Arslan, D. V. Derveer, *Synthesis and characterization of bidentate NHC–Pd complexes and their role in amination reactions*, **Polyhedron**, 30 (2011) 195–200.
- [75] L. Delaude, A. Demonceau, A.F. Noels, *Synthesis and application of new N-heterocyclic carbene ruthenium complexes in catalysis: a case study*, **Curr. Org. Chem.**, 10 (2006) 203–2015.
- [76] A. Prieto, M. R. Fructos, M. M. Di’az-Requejo, P. J. Pe’ rez, P. P.-Gala’n, N. Delpont, Antonio M. Echavarren, *Gold-catalyzed olefin cyclopropanation*, **Tetrahedron**, 65 (2009) 1790–1793.
- [77] A. Tudose, A. Demonceau, L. Delaude, *Imidazol(İn)İum-2-Carboxylates As N-Heterocyclic Carbene Precursors in Ruthenium–Arene Catalysts For Olefin Metathesis and Cyclopropanation*, **J. Organometallic Chem.**, 691 (2006) 5356–5366.
- [78] B. Çetinkaya, İ. Özdemir, C. Bruneau, *Ruthenium-carbene catalysts for the synthesis of 2,3-dimethylfuran*, **J. Mol. Catal. A-Chem.**, 118 (1997) L1–L4.

- [79] S. Demir, Y. Gökçe, N. Kaloğlu, J. Sortais, C. Darcel, İ. Özdemir, *Synthesis of new iron–NHC complexes as catalysts for hydrosilylation reactions*, **Appl. Organometal. Chem.** 27 (2013) 459–464.
- [80] D. Kumar, A.P. Prakasham, L. P. Bheeter, S. Jean-Baptiste, M. Gangwar, T. Roisnel, A. Ch Kalita, C. Darcel, P. Ghosh, *Cationic Iron(II) Complexes Of The Mixed Cyclopentadienyl (Cp) And The N-Heterocyclic Carbene (NHC) Ligands As Effective Precatalysts For The Hydrosilylation Of Carbonyl Compounds*, **J. Organometallic Chem.**, 762 (2014) 81-87.
- [81] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *The Development of L_2X_2 RudCHR Olefin Metathesis Catalysts: An Organometallic Success Story*, **Acc Chem Res.**, 34 (2001) 18–29.
- [82] Morrell, D. C.; Kochi, J. K., *Mechanistic studies of nickel catalysis in the cross coupling of aryl halides with alkylmetals. Role of arylalkylnickel (II) species as intermediates*, **J. Am. Chem. Soc.**, 97 (1975) 7262.
- [83] T. Ishiyama, S. Abe, N. Miyaura, A. Suzuki, *Palladium-Catalyzed Alkyl-Alkyl Cross-Coupling Reaction of 9-Alkyl-9-BBN Derivatives with Iodoalkanes Possessing BETA.-Hydrogens*, **Chem. Lett.**, 21 (1992) 691.
- [84] M. R. Netherton, G. C. Fu, *For reviews on transition metal-catalyzed cross-coupling reactions of unactivated alkyl halides and pseudohalides with organometallic compounds*, **Adv. Synth. Catal.** 36 (2004) 1525.
- [85] V. Dragutan, I. Dragutan, L. Delaude, A. Demonceau, *NHC-Ru complexes-Friendly catalytic tools for manifold chemical transformations*, **Coord. Chem. Reviews**, 251 (2007) 765–794.
- [86] F. Zeng, Z. Yu, *Ruthenium(II) Complexes Bearing a Pyridyl-Supported Pyrazolyl-N-Heterocyclic Carbene (NNC) Ligand and Their Catalytic Activity in the Transfer Hydrogenation of Ketones*, **Organometallics**, 27 (2008) 6025–6028.
- [87] N. Gürbüz, E. Ö. Özcan, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, O. Şahin, O. Büyükgüngör, *Preparation of a series of Ru(II) complexes with N-heterocyclic carbenel ligands for the catalytic transfer hydrogenation of aromatic ketones*, **Dalton Trans.**, 41 (2012) 2330-2339.
- [88] (a) R. J. Corriu, J. P. Mase, **J. Chem. Soc. Chem. Commun.** (1972) 144;
 (b) K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, **J. Am. Chem. Soc.**, 94(1972) 4374-4376
- [89] (a) O. Kuhl, **Chem. Soc. Rev.**, 2007, 36, 592;
 (b) V. Cesar, S. Bellemin-Lapontaz and L. Gade, **Chem. Soc. Rev.**, 2004, 33, 619;
 (c) W. A. Herrmann, **Angew. Chem., Int. Ed.**, 2002, 41, 1290.
- [90] A. Kumar, L. P. Bheeter, M. K. Gangwar, J. B. Sortais, C. Darcel, P. Ghosh, *Nickel complexes of 1,2,4-triazole derived amido-functionalized N-heterocyclic carbene ligands: Synthesis, theoretical studies and catalytic application* **J. of Organometallic Chemistry**, 786 (2015) 63-70.
- [91] L. P. Bheeter, D. Wei, V. Dorcet, T. Roisnel, P. Ghosh, J. B. Sortais, C. Darcel, *1,2,4-triazole based N-heterocyclic carbene nickel complexes Synthesis and catalytic application* **Eur. J. Inorg. Chem.**, (2015) 5226-5231.
- [92] A. P. Prakasham, P. Ghosh, *Nickel N-heterocyclic carbene complexes and their utility in homogeneous catalysis*, **Inorg. Chim. Acta** 431 (2015) 61–100
- [93] (a) R. Chinchilla, C. Najera, *Efficient Synthesis of Isothiochromene Derivatives by Pd-Catalyzed Hydrothiolation Reaction*, **Chem. Soc. Rev.**, 114 (2014) 1783-1826
 (b) C. Valente, M. Pompeo, M. Sayah, M. G. Organ, *Carbon–Heteroatom Coupling Using Pd-PEPSI Complexes*, **Org. Proc. Res. Dev.**, 18 (2014) 180-190

- [94] S. Z. Tasker, E. A. Standley, J. F. Jamison, *Conversion of amides to esters by the nickel-catalysed activation of amide C–N bonds*, **Nature** 509 (2014) 299-309
- [95] Fu-She Han, *Transition-metal-catalyzed Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions: a remarkable advance from palladium to nickel catalysts*, **Chem. Soc. Rev.**, 42 (2013) 5270-5298
- [96] Silvia Díez-González, Steven P. Nolan, *Stereoelectronic parameters associated with N-heterocyclic carbene (NHC) ligands: A quest for understanding*, **Coordination Chemistry Reviews**, 251 (2007) 874–883
- [97] Vincent Ritleng, Mickaël Henrion, Michael J. Chetcu, *Nickel N-Heterocyclic Carbene-Catalyzed C–Heteroatom Bond Formation, Reduction and Oxidation: Reactions and Mechanistic Aspects*, **ACS Catalysis** 6(2) (2016) 890-906
- [98] Jolly, J. P.; Wilke, G., *The Organic Chemistry of Nickel*; **Academic Press: New York**, 1974.
- [99] Christophe Desmarests, Sébastien Kuhl, Raphaël Schneider, and Yves Fort, *Nickel(0)/Imidazolium Chloride Catalyzed Reduction of Aryl Halides*, **Organometallics**, 21 (8) (2002) 1554–1559
- [100] Kelly, RA; Scott, NM; Diez-Gonzalez, S; Stevens, ED; Nolan, Steven Patrick, *Simple synthesis of CpNi(NHC)Cl complexes (Cp = cyclopentadienyl; NHC=N-heterocyclic carbene)*, **Organometallics**, (2005) 3442-3447.
- [101] Alex John, Prasenjit Ghosh, *Fascinating frontiers of N/O-functionalized N-heterocyclic carbene chemistry: from chemical catalysis to biomedical applications*, **Dalton Trans.**, 39 (2010) 7183-7206
- [102] F Ekkehardt Hahn, Christian Radloff, Tania Pape, Alexander Hepp, *A nickel (II)-cornered molecular rectangle with biscarbene and 4, 4'-bipyridine bridging groups*, **American Chemical Society**, 27 (2008) 6408-6410
- [103] C. Dash, M.M. Shaikh, R.J. Butcher, P. Ghosh, **Dalton Trans.**, 39 (2010) 2515-2524.
- [104] Madanakrishna Katari, Gopalan Rajaraman, Prasenjit Ghosh, *An insight into a base-free Michael addition reaction as catalyzed by a bifunctional nickel N-heterocyclic carbene complex using density functional theory studies*, **Journal of Organometallic Chemistry**, 775 (2015) 109-116
- [105] Linus P Bheeter, Mickaël Henrion, Michael J Chetcuti, Christophe Darcel, Vincent Ritleng, Jean-Baptiste Sortais, *Cyclopentadienyl N-heterocyclic carbene–nickel complexes as efficient pre-catalysts for the hydrosilylation of imines*, **Catalysis Science & Technology**, 3 (2013) 3111-3116
- [105] D. S. Surry, Buchwald, S. L., *Biaryl Phosphane Ligands in Palladium-Catalyzed Amination*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 47(34) (2008) 6338-6361.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Dilek KILINÇ

Doğum Yeri ve Tarihi: Eşme/UŞAK, 25 Mayıs 1983

Adres: İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

E-Posta: dilek.kilinc@inonu.edu.tr

Lisans: Harran Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, 2007.

Yüksek Lisans: Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, 2009

Mesleki Deneyim ve Ödüller:

Araştırma Görevlisi (2009-20013) Siirt Üniversitesi Fen edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

Araştırma Görevlisi (20013-20016) İnönü Üniversitesi Fen edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

Yayın Listesi:

[1] A. Kılıc, D. Kılınc, E. Tas, I. Yılmaz, M. Durgun, I. Özdemir, S. Yasar; *The orthopalladation dinuclear $[Pd(L_1)(\mu-OAc)]_2$, $[Pd(L_2)(\mu-OAc)]_2$ and mononuclear $[Pd(L_3)_2]$ complexes with $[N, C, O]$ or $[N, O]$ containing ligands: Synthesis, spectral characterization, electrochemistry and catalytic properties;* **Journal of Organometallic Chemistry;** 5, (2010), 697–706.

[2] D Kılınc, C Saka, Ö Şahin; *Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride by a novel Co(II)–Cu(II) based complex catalyst;* **Journal of Power Sources– Elsevier;** 2012.

[3] Ö Şahin, D Kılınc, C Saka; *Hydrogen production by catalytic hydrolysis of sodium borohydride with a bimetallic solid-state Co-Fe complex catalyst;* **Separation Science and Technology-Taylor & Francis;** 2015.

[4] Ö Şahin, D Kılınc, C Saka; *Bimetallic Co–Ni based complex catalyst for hydrogen production by catalytic hydrolysis of sodium borohydride with an alternative approach;* **Journal of the Energy Institute- Elsevier;** 2015.

[5] Ö Şahin, D Kılınc, C Saka; *Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride with a novel palladium metal complex catalyst;* **Journal of the Energy Institute- Elsevier;** 2015.